

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE
M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES**



**FACULTE
DES SCIENCES
DE L'INGENIEUR**

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

Mémoire de Magister

**Spécialité : Génie Industriel
Option : Technologie Textile**

Présenté par :

M^{elle} BABACI Hakima

**Thème : Contribution à la diminution du dégagement du formaldéhyde des tissus
apprêtés lors de leur traitement et exploitation**

Soutenu devant le jury composé de :

M ^r HAMMOUDI K.	Professeur	UMBB	Président
M ^r MAALLEM M.	M.C.	UMBB	Rapporteur
M ^r ALIOUCHE D.	M.C.	UMBB	Examineur
M ^r LITIM M.	M.C.	U. Skikda	Examineur

BOUMERDES 2004

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur HAMMOUDI.K pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie infiniment Monsieur ALLIOUCHE.D et Monsieur LITIM.M d'avoir accepté d'être parmi le jury.

Je tiens à remercier Monsieur MAALLEM.M d'avoir accepté de diriger ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents qui m'ont beaucoup soutenu le long de mes études;

A toute ma grande famille ;

A mon fiancé Boualem pour son aide et ses encouragements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PARTIE THEORIQUE

I.1.Compositon chimique et morphologie du coton.....	2
I.2.Propriétés provoquant la déformation des tissus de coton.....	3
I.2.1.Gonflement.....	3
I.2.2.Rétrécissement.....	4
I.2.3.Froissement.....	4
I.3.Amélioration des propriétés du coton.....	5
I.3.1.Prétraitement des tissus destinés à l'apprêt infroissable.....	6
I.3.2.Réticulation et nature des agents de réticulation.....	6
I.3.2.1.Réticulation.....	6
I.3.2.2.Les réticulants.....	7
I.3.1.2.1.Produits auto réticulants.....	8
I.3.1.2.2.Produits aussi bien auto réticulants que réactifs.....	9
I.3.1.2.3.Produits réactifs.....	9
I.3.3.Procédés de réticulation.....	10
I.3.3.1.Réticulation à l'état sec.....	10
I.3.3.2.Réticulation à l'état humide.....	11
I.3.3.3.Réticulation à l'état mouillé.....	11
I.3.4.Catalyse et mécanisme réactionnel.....	14
I.3.4.1.Mécanisme réactionnel de la réticulation.....	14
I.3.4.2.Les catalyseurs.....	15
I.4.Stabilité de l'apprêt infroissable.....	17
I.4.1.Stabilité à l'hydrolyse.....	17
I.4.2.Stabilité au chlore.....	18
I.5.Moyens de réduction du dégagement du formaldéhyde.....	19
I.5.1.Diminution du dégagement du formaldéhyde.....	20
I.5.1.1.Utilisation des résines à bas taux de formol.....	20
I.5.1.1.1.Résines réticulantes sans formaldéhyde.....	20
I.5.1.1.2.Résines réactives à bas taux de formol.....	21
I.5.1.2.Application d'un lavage soigneux.....	22
I.6.Contrôle de la qualité de l'apprêt infroissable.....	22
I.7.Choix de la méthode de détermination de la teneur en formaldéhyde.....	22
I.8.Le formaldéhyde et les conséquences à son exposition.....	24
I.8.1. Formaldéhyde.....	25
I.8.2.Utilisation.....	25
I.8.3.Principales sources d'exposition.....	26
I.8.4.Données toxicologiques.....	26
I.8.4.1.Effets sur l'organisme.....	26
I.8.4.2.Toxicologie aiguë.....	27
I.8.4.3.Toxicologie chronique.....	28
I.8.4.3.1.Effets systémiques.....	28
I.8.4.3.2.Effets cancérigènes.....	28

PARTIE PRATIQUE

II.1. Objet d'analyse.....	31
II.2. Les réactifs.....	31
II.2.1. Les réticulants.....	31
II.2.2. Les catalyseurs.....	31
II.2.3. Les additifs.....	32
II.3. Methodes et moyens de traitement et d'analyse des échantillons.....	33
II.3.1. Apprêtage des tissus.....	33
II.3.2. Lavage.....	34
II.3.3. Méthode de détermination de la force de rupture et du taux d'allongement.....	35
II.3.4. Détermination de l'angle d'infroissabilité.....	35
II.3.5. Détermination de la teneur en formaldéhyde.....	35
II.3.5.1. Dans le précondensat.....	35
II.3.5.2. Dans les tissus par la méthode chromotropique.....	36

PARTIE RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. Détermination de la teneur en formaldéhyde dans les précondensats.....	39
III.2. Influence de la nature et la concentration du réticulant sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde.....	39
III.3. Influence du temps de thermofixation.....	43
III.4. Influence de la concentration des catalyseurs.....	46
III.5. Stabilité à l'hydrolyse.....	52
III.6. Addition des accepteurs de formaldéhyde.....	59
III.6.1. Addition de l'éthylène glycol.....	59
III.6.2. Addition de l'urée.....	61

CONCLUSION.....	64
-----------------	----

BIBLIOGRAPHIE.....	66
--------------------	----

ANNEXE

Résumé

De nos jours, le consommateur est de plus en plus exigeant et ne s'intéresse qu'aux propriétés d'usage de l'article textile. On sait que tout textile est sujet à un vieillissement ou à l'altération de ses propriétés sous l'action des facteurs extérieurs agressifs lors de l'exploitation de l'article. Il est donc obligatoire de livrer au consommateur un article textile facile à entretenir et écologique.

Pour atteindre ce but, on utilise des mélanges de fibres cellulosiques et synthétiques dont l'efficacité dépend de la teneur en fibres synthétiques infroissables non hygiéniques. Pour cette raison un apprêt chimique est nécessaire afin d'améliorer le potentiel de récupération après froissement de l'article final.

Ce traitement est réalisé à l'aide des précondensats contenant essentiellement du formaldéhyde qui est un produit toxique et se dégage des articles traités au cours du stockage et de l'utilisation.

Le but de ce travail est la formulation d'une recette d'apprêt avec un dégagement minimal de formaldéhyde tout en tenant compte de la qualité de l'article traité (angle d'infroissabilité et résistance à la traction). Cette étude est divisée en trois parties :

- La première consacrée à l'étude de l'influence de la nature des réticulants et des catalyseurs sur les indices de qualité de l'article traité (la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité) ainsi que sur le dégagement du formaldéhyde libre et totale.
- La deuxième, où a été étudiée la stabilité des apprêts à l'hydrolyse par un cycle de (10) lavages à différentes températures.
- La troisième où est reporté l'étude de l'effet de l'addition de l'éthylène glycol et l'urée sur le dégagement du formaldéhyde.

Les résultats obtenus ont aboutis à élaborer une formulation d'apprêt avec un dégagement moindre du formaldéhyde.

Abstract

Nowadays, the consumer is more demanding and he is only interested in the use properties of the textile article. We know that all textile is a subject to an obsolescence ageing or to an adulteration of its properties under the action of aggressive outdoor factors during the exploitation of the articles. So it's obligatory to deliver to the consumer a good which is easy to be maintained and ecological.

In order to reach this aim we use a mixture of cellulosic and synthetic fibres. The efficiency of which depends on the presence of crease resistant synthetic and non hygienic fibres. For this reason, a chemical treatment is necessary in order to improve the fabric after the crumpling potential of the goods.

This treatment is done thanks to précondensats contained mainly from formaldehyde which is a toxic product free on itself from treated goods during the stocking and the use.

The aim of this work is the formulation of a treatment collection which trifling clearing of formaldehyde taking into account of the treated article. This study is divided into three parts:

- The first deals on the study of the influence of nature of influence of réticulants and catalysts on the index of quality of the treated article (tensile strength and the angle of infroissability) as well as the clearing of free and integral formaldehyde.
- The second one where the stability of the treatments were studied by the hydrolyse by a cycle of 10 washings in different temperatures.
- The third where the study of the effect of the addition of the ethylene glycol and the urea on the clearing of the formaldehyde.

The reached results end in an elaboration of treatment formulation with a lesser clearing of formaldehyde.

ملخص

في أيامنا المستهلك أصبح أكثر حرصا ويهتم إلا بخصائص الإستعمال للمواد النسيجية . نعرف على سبيل المثال أن كل نسيج معرض للقدم والفساد بفعل بعض العوامل الخارجية, وأيضا عند استعماله كالأمطار, الغسل المتكرر..... إلخ, إذن من الواجب التقديم للمستهلك مواد نسيجية سهلة الإعتناء بها (الصيانة) و غير مضرّة للطبيعة.

للوصول إلى هذا الهدف, نستعمل خلائط من الألياف السيلولوزية المركبة أين فعاليتها تتوقف(تخضع) على النسب بين الألياف المركبة الغير متغضنة (Infroissable)الغير صحية, لهذا السبب وجب إستعمال مستحضر كيميائي لتحسين قدرة الإسترجاع بعد التغضن(froissement)

هذا العلاج محقق براتنتجات بالتكاثف التي هي مادة سامة ينطلق منها الفورمالدهيد(تخرج من المادة المعاملة عند التخزين والإستعمال).

الهدف من هذا العمل هو وضع وصفة مستحضر بأقل مايمكن من كمية Formaldéhyde وفي نفس الوقت الأخذ بعين الإعتبار جودة المادة المعاملة (زاوية عدم التخضن, مقاومة الجر). هذه الدراسة مقسمة إلى ثلاثة أقسام:

القسم الأول مخصص لدراسة تأثير طبيعة وتركيز réticulant على جودة المادة النهائية.

القسم الثاني ندرس إستقرار النستحضرات للتحلل المائي في دورة عشرة(10) أغسلة في درجات حرارة مختلفة.

القسم الثالث مخصص لدراسة وسائل نقص إنطلاق Formaldéhyde وذلك بزيادة الإيثيلين غليكول Ethylène glycol و اليوريا (البولة) عند الغطس في المستحضر.

تحليل النتائج مكنت من وضع صيغة للمستحضر, والوسائل للحد من إنطلاق ال-Formaldéhyde .

INTRODUCTION

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'air intérieur que nous respirons n'est pas à l'abri de la pollution. De nombreuses substances chimiques (résine, colle, vernis, solvant, peinture) utilisées dans la production de matériaux de construction ou de bricolage, d'articles de décoration, d'ameublement ou d'habillement, peuvent être nocives. Ces substances, peuvent dégager pendant longtemps des vapeurs dommageables pour la santé, notamment du formaldéhyde et d'autres composés organiques volatils (COV). Dans nos habitations le formaldéhyde est émis par les matériaux de construction et les tissus d'ameublements ou d'habillements.

L'amélioration du niveau de vie et la demande des consommateurs de plus en plus exigeante du point de vue qualité des articles textiles a mené à des recherches dans le domaine de l'ennoblissement des articles textiles. En sachant que les articles en cellulose naturelle principalement le coton, sont les plus répondus dans le domaine de l'habillement pour leurs propriétés hygiéniques mais ces derniers ne sont pas exempts de défauts, leurs problème majeur est le froissement et le rétrécissement au cours de l'usage.

Pour diminuer le taux de déformation de ces articles, on utilise des mélanges de fibres cellulosiques et synthétiques dont l'efficacité dépend de la proportion entre ces fibres. Pour cette raison un apprêt infroissable est nécessaire afin d'améliorer leurs potentiel de récupération après froissement.

Ce dernier s'accompagne par une régression des propriétés dynamométriques originales de l'article ainsi par un dégagement d'un produit toxique, le formaldéhyde lors de l'utilisation des tissus apprêtés.

Le formaldéhyde peut causer effets néfastes sur la santé on peut citer : les symptômes irritatifs (yeux, nez, la gorge,...), des symptômes généraux (maux de tête, nez congestionné, nausée,...)et des effets neuropsychologiques. Il est également un cancérigène probable (risques plus élevé du cancer des sinus pour les personnes ayant travaillé ou exposé au formaldéhyde pendant plusieurs années).

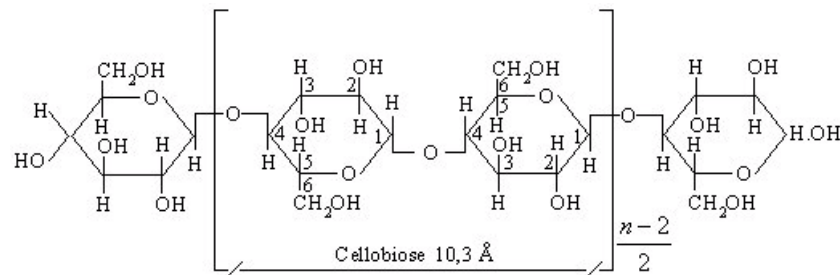
La toxicité du formaldéhyde a conduit de nombreux pays à réglementer son utilisation. Les Etats-Unis, le Canada, l'Allemagne et différents pays Nordiques(Danemark, Suède, Pays-Bas) ont entrepris dès le début des années 80 de réduire et de réglementer les émissions de formaldéhyde provenant des tissus et des matériaux de construction.

Le but de notre travail consiste à la mise en œuvre d'un régime de traitement avec un moindre dégagement du formaldéhyde tout en tenant compte de la qualité de l'article traité.

PARTIE THEORIQUE

I.1. CONSTITUTION CHIMIQUE ET MORPHOLOGIE DU COTON

La cellulose représente un polysaccharide dont la macromolécule est constituée par une chaîne de groupements β -glucose liés entre eux par une liaison β -glucosidique C_1-O-C_4 de formule



Le nombre n de groupements β -glucose contenus dans la macromolécule définit le degré de polymérisation. Le degré moyen de polymérisation est compris entre 2000 et 3000 et dépend de la provenance et de l'état de la fibre de cellulose (blanchie, mercerisée, teintée etc.).

Outre la cellulose, la fibre de coton contient des impuretés naturelles. La composition moyenne d'une fibre de coton mûre en % :

- Cellulose	94
- Matières cireuses	0,6
- Matières organiques	0,8
- Matières azoteuses	1,3 (dans le canal)
- Matières pectiques	1,2
- Matières minérales	1,2
- Matières inconnues	0,9
- Matières colorantes	traces

L'observation microscopique d'une fibre de coton révèle la présence de plusieurs couches concentriques. De la périphérie au centre, il y est observé (fig I.1) :

- Une couche protectrice de nature cireuse : la cuticule
- Une couche mince constituée essentiellement de la cellulose : la couche primaire
- Une seconde couche de cellulose très épaisse : la couche secondaire, constituée par une superposition de couches très minces disposées en spirales par rapport à l'axe de la fibre. Les fibrilles ainsi définies présentent des zones cristallines ou amorphes. Le degré de cristallinité de la cellulose est de l'ordre de 70%
- Une partie évidée au centre : le lumen ou canal.

Chaque motif élémentaire de la cellulose contient trois groupements hydroxyles : un groupe primaire, lié au sixième atome de carbone et deux groupes secondaires, liés aux carbones 2 et 3. L'activité chimique de ces trois hydroxyles est différente. On peut considérer la cellulose comme un triol de formule générale $[C_6H_7O_2(OH)_3]$. L'un

des groupements glucosidiques à la fin de la macromolécule possède quatre groupes hydroxyles et l'autre possède trois groupes hydroxyles et un groupe aldéhydique, lié au carbone 1.

Ainsi, les propriétés chimiques de la cellulose sont déterminées par la présence dans la macromolécule des liaisons glucosidiques, des groupements hydroxyles et d'un petit nombre de groupes aldéhydiques. Des réactions de deux types ont lieu sous l'action de réactifs chimiques:

- Rupture de la chaîne principale de la cellulose – liaison glucosidique,
- Réactions avec les groupes hydroxyles de la cellulose

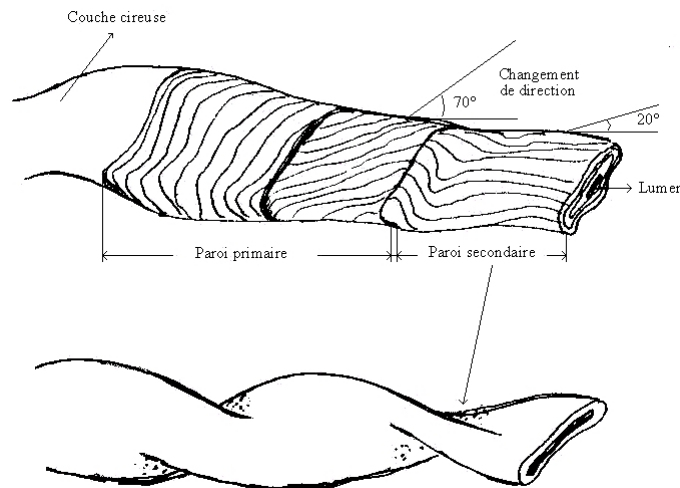


Fig.I.1- La fibre de coton vue au microscope

I.2. PROPRIETES PROVOQUANT LA DEFORMATION DES TISSUS DE COTON LORS DE LEURS EXPLOITATIONS

Malgré l'utilisation croissante des fibres chimiques, il n'en reste pas moins que pendant bien des années encore, les vêtements à base de coton sont essentiellement confectionnés dans beaucoup de pays, grâce à leur caractère hygiénique, en particulier pour les articles pour bébé. Cependant, cette fibre n'est pas exempte de défauts parmi lesquels on peut citer leur faible résistance au froissement et leur rétrécissement lors de l'exploitation pendant le lavage où le gonflement joue un rôle essentiel dans la déformation de ces articles (rétrécissement et froissement)

I.2.1. Gonflement

Le gonflement est le changement des dimensions de la fibre au cours de l'absorption de l'eau. Les molécules de cellulose de longueur variables ne sont pas disposées irrégulièrement dans les fibres d'origine naturelle, mais forment des fibrilles dans lesquelles les molécules de cellulose sont pour la plupart orientées par rapport à l'axe de la fibre.

Entre les différents domaines cristallins, on rencontre les domaines semi cristallins et amorphes qui revêtent une grande importance pour les propriétés textiles physiques et chimiques des fibres cellulosiques.

Des liaisons et forces de valences secondaires (ponts hydrogène, forces de (Vander Waals) entre les différentes molécules caténiformes de la cellulose stabilisent certaines formes d'état de la fibre. Agissant dans les dimensions moléculaires, ces forces physico-chimiques interviennent de préférence entre des chaînes de cellulose caractérisées par un haut degré d'orientation. Elles s'opposent à la modification de l'agencement relatif de différentes molécules sous l'effet de contraintes de traction, et conditionnent ainsi les propriétés des fibres. Elles sont partiellement éclatées lors du gonflement de la fibre.

Outre ces forces intermoléculaires, il se forme, au cours d'une réaction chimique de la cellulose avec des réactifs polyfonctionnels, des liaisons atomiques qui entraînent une réticulation irréversible des molécules caténiformes et, par le fait même, une stabilisation de l'état donné.

I.2.2. Rétrécissement

Le rétrécissement ou la rétraction des articles en fibres cellulosiques est dû à différentes causes. Les premières, l'allongement élastique de la fibre et les variations des dimensions de la fibre au cours du passage de l'état sec à l'état mouillé.

La finesse ou le titre de la fibre, le type de filé et la construction du tissu exercent des influences d'ordre secondaire, de moindre portée, sur la stabilité dimensionnelle.

Au cours des différentes phases de transformation, la fibre est exposée à des contraintes de traction qui entraînent une modification de sa longueur. La déformation que subit la fibre au cours des processus de transformation est d'autant plus prononcée que la modification de sa longueur par unité de force est plus grande.

Suivant la caractéristique force/ variation de longueur, la fibre se trouve fixée dans un état de déformation variable dans le filé. Le filé proprement dit et la marchandise absorbent eux aussi de façon différente d'autres contraintes de traction pendant les différentes phases de transformation. Ces contraintes latentes déterminent finalement l'importance de la rétraction de la marchandise.

Au cours du passage de l'état sec à l'état mouillé, le gonflement de la fibre cellulosique, qui se déroule moyennant augmentation du diamètre et réduction de la longueur de la fibre, déclenche la rétraction ou le rétrécissement de la marchandise textile plane. Le retour de la fibre à sa longueur initiale dépend de son mode d'assemblage dans le filé ou le tissu, donc de la construction de la marchandise.

II.2.3. Froissement

La tendance au froissement dépend, tout comme les propriétés mécaniques, des caractéristiques structurales des fibres cellulosiques. On observe généralement une forte tendance au froissement dans le cas d'un haut degré d'orientation, alors que cette tendance au froissement diminue en même temps que le degré d'orientation [1].

En soumettant par exemple la fibre de constitution ordonnée et possédant des domaines cristallins étendus à un pliage, on constate que la contrainte exercée agit différemment sur les couches de fibres[1].

Les couches éloignées de la ligne de pliage sont comprimées. Les micelles s'écartent les unes des autres, à cause de leur faible extensibilité, et occupent une nouvelle position préférentielle.

La fibre continue en conséquence d'occuper cette nouvelle position. Les froissements qui se produisent alors ne peuvent disparaître sans l'intervention d'un nouvel état de contrainte.

Les groupements OH de la cellulose sont à l'origine de la tendance au froissement dont l'intensité est conditionnée par les caractéristiques structurales des fibres.

Le titre des fibres et la construction des filés, exercent entre autres une influence sur la tendance au froissement que les fibres de titre plus fin. On constate par ailleurs, que les tissus constitués de filés de hautes tensions et de textures serrés ont généralement plus fortement tendance à se froisser plus que l'article de texture plus ouverte, fabriqué de filé de torsion moindre.

I.3.AMELIORATION DES PROPRIETES DU COTON

L'amélioration de l'entretien du coton nécessite son traitement par des précondensats (réticulants), cependant ceux utilisés principalement et donnant le meilleur résultat sont ceux contenant du formaldéhyde.

En outre, il existe actuellement des résines onéreuses n'utilisant pas le formaldéhyde.

La qualité d'un apprêt infroissable dépend de plusieurs paramètres :

- prétraitement des tissus;
- nature des agents de réticulation;
- état de gonflement;
- nature du catalyseur.

I.3.1.Prétraitement des tissus destinés à l'apprêt infroissable

Dans le cas d'un apprêt par réticulation, il faut que le désencollage soit total. Ainsi le taux de produits d'encollage doit être inférieur à 0.1%, si non il est crée des pontages entre les résidus d'encollage: il se crée une croûte de la fibre et on dépense le réactif.

En ce qui concerne le débouillissage, il doit être de très bonne qualité. L'apprêt par réticulation se fera par foulardage dans un bain froid relativement visqueux, d'où le tissu doit être hydrophile[2].

Il est recommandé de faire un mercerisage pour deux raisons:

Le mercerisage entre un peu dans la fibre et augmente la partie accessible, puisque ce n'est que dans les parties accessibles qu'on peut créer des pontages. De plus le

mercerisage entraîne une amélioration des propriétés mécaniques qui compensent les pertes de propriétés mécaniques lors de l'apprêtage des tissus.

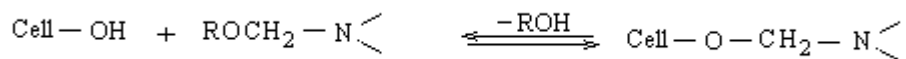
I.3.2.Réticulation et nature des agents de réticulation

I. 3.2.1.Réticulation

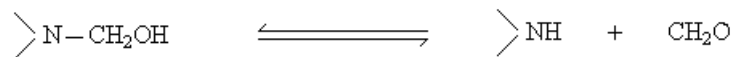
C'est pratiquement aujourd'hui obligatoire vu la qualité que l'on exige de livrer au consommateur un article textile qui ne se froisse pas. Cela est réalisé par le moyen de l'apprêt par réticulation qui est un apprêt chimique, conférant aux tissus de coton un caractère infroissable et irrétrécissable.

La réticulation est une réaction de condensation entre le réticulant et la fibre cellulosique, en présence de catalyseurs, et ayant pour but la modification de la cellulose en créant des pontages entre les chaînes macromoléculaires, ce qui empêchent la fibre de se gonfler et par la suite de se dégonfler [2].

Au cours de la condensation des dérivés N-méthylolés avec les groupements hydroxyle de la cellulose, l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle de la cellulose se lie à l'atome d'azote des réticulants par l'atome de carbone du formaldéhyde moyennant élimination de l'eau ou d'un alcool selon le principe : [2] [3]



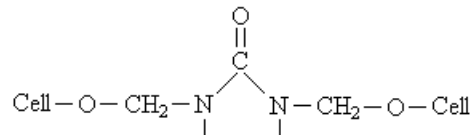
Les solutions des dérivés N-méthylolés sont des mélanges en équilibre entre eux, contenant en plus du dérivé N-méthylolé, le formaldéhyde libre ainsi que le dérivés contenant le groupement NH :



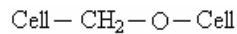
L'établissement des état d'équilibre est en fonction des divers paramètres réactionnels : [3][4][5]

- le rapport molaire de dérivé N-méthylolés;
- la température de condensation et la concentration en catalyseurs.

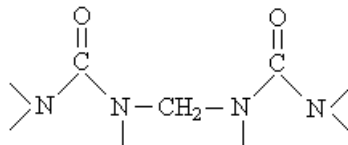
Le traitement des articles textiles en fibres cellulosiques en moyen des solutions aqueuses de dérivés N-méthylolés, en conséquence, en fonction de la réactivité; de la vitesse d'hydrolyse, de l'état d'équilibre, de la température, de la concentration d'emploi et de la nature du catalyseur, non seulement à la réticulation transversale désirée de la cellulose :



Mais aussi à cause du formaldéhyde libre contenu dans la solution à une réticulation transversale des molécules de la cellulose par des méthylènes-éthér[4].



L'apparition de groupement NH libre aboutit également à une auto-réticulation de l'agent de finissage[6].



La molécule du polymère qui se forme en l'occurrence peut être lié chimiquement à la fibre de cellulose et rendre solide au lavage par fixation, par l'intermédiaire d'un ou plusieurs groupes méthylolés et par conséquent provoque les pertes dans les propriétés mécaniques et l'altération du touché [6].

1.3.2.2.Les réticulants

Le choix des types de résines est déterminant pour les propriétés au porté et la formation de formaldéhyde libre. La recette de la solution des produits réticulant est d'une importance particulière dans l'obtention de caractéristiques équilibrées. Par une réticulation trop poussée, la résistance à l'usure et la solidité à l'abrasion peuvent être diminuées. A l'inverse lorsque la réticulation est trop faible, ce sont le contrôle du rétrécissement, la structure superficielle, le touché et la stabilité des plissages qui sont insuffisants[7].

Le type de réticulant à utiliser dépend en premier lieu des conditions que doit remplir la marchandise ayant reçu le traitement infroissable, de la composition et la construction du tissu ainsi du procédé appliqué[8].

Tandis que le traitement infroissable, réalisé avec un produit qui modifie la cellulose par l'application à l'intérieur ou sur la fibre des produits de polycondensation, fait preuve d'une moindre résistance au lavage à l'ébullition[8].

Les propriétés que doit posséder un réticulant sont : [8]

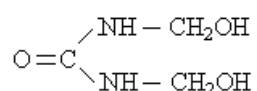
- Une très bonne aptitude à la réticulation dans les conditions données.
- De bons effets de finissage permanent (un niveau de défroissement élevé pour une faible diminution des solidités à la lumière).
- Un touché doux et plein;
- Permanence au lavage, au chlore et la décomposition par hydrolyse;
- Aucune altération de la nuance et aucune diminution des solidités à la lumière.

Les premiers essais de traitement infroissable de la cellulose ont été réalisés avec du formaldéhyde. On constate qu'on obtient des résultats nettement meilleurs, en utilisant le formaldéhyde sous la forme de composés[9].

Actuellement on travaille presque uniquement avec les dérivés N-méthylolés, que l'on obtient en faisant réagir le formaldéhyde avec des dérivés contenant des groupements NH et NH₂ appropriés. Tous les dérivés N-méthylolés permettent en principe d'obtenir des angles de défroissement à sec de niveau semblable. Selon la stabilité à l'hydrolyse et la réactivité des réticulants on peut les classer en groupes suivants : [8]

I.3.2.2.1. Produits auto-réticulants

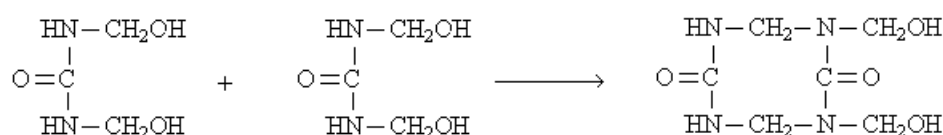
Ils font partie de ce groupe les produits de condensation urée-formaldéhyde à l'état non étherifié ou sous la forme étherifiée partiellement ou complètement avec du méthanol, par exemple la diméthylol-urée (DMU) : [8]



Les résines urée-formol sont obtenues par la réaction d'une molécule d'urée avec deux molécules de formol :



Par l'action d'un catalyseur générateur d'acide et sous l'action de la température, on obtient une polycondensation qui aboutit à la formation de cristaux.



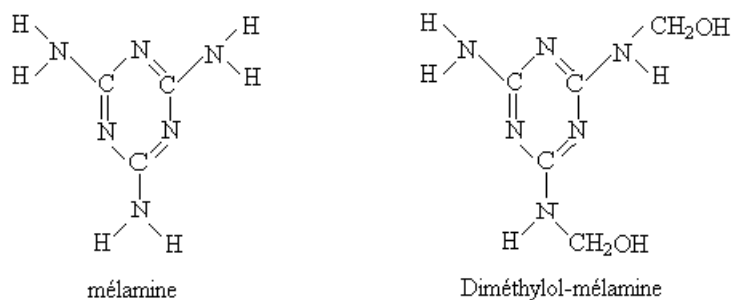
C'est la formation de ces cristaux à l'intérieur de la fibre qui permet de limiter par la suite son gonflement dans l'eau et de ce fait, son retrait. Il n'y a pas de liaison chimique qui se forme entre la résine et la cellulose. Malheureusement, à l'hydrolyse, ces cristaux ont une stabilité limitée qui se traduit par un effet irrétrécissable peu solide au lavage[8].

On enregistre une modification de la solidité à la lumière des teintures obtenues avec certains colorants réactifs ainsi qu'une certaine raideur des articles apprêtés par la suite de la présence des produits d'auto condensation, pour le touché doux on utilise de préférence le produit étherifié. En outre, leur application apporte une forte concentration résiduelle de formol sur le tissu[9].

I.3.2.2. Produits aussi bien auto-réticulants que réactifs

Ce sont des acétals liquides obtenus à partir des dérivés méthylolés libres de la mélamine après éthérisation[10]. Elles sont constituées de molécule plus grosses qui forment, suivant le même mécanisme de polycondensation, des cristaux plus solides au lavage et donc confèrent un meilleur effet irrétrécissable que celui obtenu avec les urée-formol. Dans certains cas, on note une diminution de la solidité des teintures à la lumière des colorants[9].

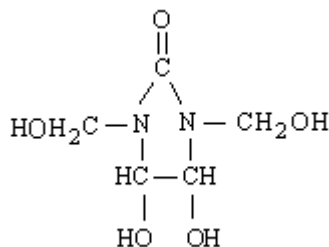
Au cours du lavage au chlore, on n'observe certes pas de diminution de la résistance, mais un jaunissement selon le traitement, pour cette raison on les utilise comme additifs à effet tampon. Quant au formol les taux résiduels sur textile apprêté restent importants[9].



RESINES MELAMINES

I.3.2.2.3. Produits réactifs

Ces produits présentent la plus grande classe de réticulants. Ils sont des produits de composition très variée. Sur le marché, est apparue après la seconde guerre mondiale, une nouvelle génération de résines N-méthylolées. Ce sont des dérivés de glyoxale mono-urée.



RESINE DMDHEU

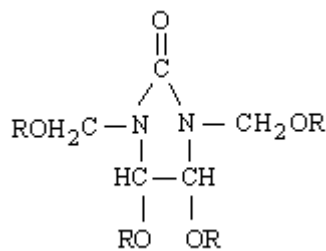
C'est le type de réactif le plus employé aujourd'hui. Elle se distingue de la diméthylol-éthylène-urée uniquement par la substitution des positions 4 et 5 du cycle

pentagonal par un groupe hydroxyle, mais offre d'importants avantages en ce qui concerne la technique d'application[9].

Elles se caractérisent par une possibilité de réaction chimique de substitution sur les groupements hydroxyle (OH) de la cellulose. Cette liaison, solide au lavage même à 90°C, garantit une plus grande permanence des effets irrétrécissable. De plus, les touchers obtenus sont plus souples qu'avec les résines précédemment citées [9].

Pour améliorer le comportement de ces résines réactives vis-à-vis de la rétention du chlore et des résistances physiques des tissus apprêtés, ont été développés des résines composées de glyoxale mono-ureine et de mélamine sélectionnées.

Malheureusement avec tous les types de résines précédents, le niveau de formol résiduel sur fibre reste encore trop important pour les exigences de plus en plus fortes du marché. Seule la modification des structures chimiques des résines réactives a permis de résoudre en partie ce problème. Cette opération a consisté à étherifier les radicaux (OH) libres des résines. Ce développement a permis d'obtenir des taux de formol de plus en plus réduits[9].



R: -H
 -CH
 -CH₃-CH₂-OCH₂-CH₂-OH

DMDHEU Ethérifiées

I.3.3.Procédés de réticulation

On dispose aujourd'hui, pour le traitement infroissable et irrétrécissable d'un très grand nombre de procédés qui permettent de conférer aux textiles les plus variés le niveau optimal des propriétés (*wash and wear*) [10] [11].

I.3.3.1.Réticulation à l'état sec

La réticulation à l'état sec est encore actuellement le procédé le plus répandu parmi les méthodes de finissage permanent [12].

Ce procédé a comme particularité de réaliser la réticulation de la cellulose à l'état sec, donc non gonflé. On donne la préférence ici à des catalyseurs acides latents, comme des sels d'ammonium et des sels métalliques, mais on travaille néanmoins aussi de temps à autre avec des catalyseurs acides potentiels sous la forme d'acides faibles [8].

Le traitement par le procédé de réticulation à l'état sec comprend les opérations suivantes :

- imprégnation (foulard);
- séchage;
- condensation;
- lavage et adoucissage subséquent.

I.3.3.2.Réticulation à l'état humide

La réticulation à l'état humide prévoit le foulardage de la marchandise avec le dérivé N-méthylolé et le catalyseur dans le même bain, le séchage des tissus aux taux d'humidité résiduelle recherché et contrôlé«voir tableau» ainsi que le stockage de la marchandise traitée, pendant 16 à 24 heures environ à la température ambiante, sa neutralisation et son séchage définitif.

Pour ce procédé, on utilise des dérivés réactifs (pour éviter la condensation dans le bain), pour la réticulation de la cellulose partiellement gonflée, la réticulation à l'état humide permet d'obtenir dans tous les cas, sur les articles mixtes à base de fibre de polyester et la cellulose, un touché lisse et doux ainsi qu'un finissage permanent au lavage.

Pour les articles de couleurs on devra tenir compte toutefois du fait que de nombreuses teintures en colorants réactifs et substantifs peuvent subir une modification de nuance, par suite du milieu réactionnel acide.

Les procédés de réticulation à l'état humide sont surtout utilisés pour les étoffes chemises et blouses et avant tout pour le linge de lit. Il est très important de respecter exactement le taux d'humidité résiduelle prescrit surtout à une température de séchage élevée. Pour un séchage trop prononcé du tissu, les effets de finissage se rapprochent de ceux de la réticulation à sec, le catalyseur fortement acide peut altérer la marchandise par suite de l'hydrolyse acide de la cellulose.

Pour un taux d'humidité trop élevé, les effets de finissage se rapprocheraient de ceux de la réticulation au mouillé mais à un degré plus faible par suite de la catalyse trop faible.

Après le séchage des tissus aux taux d'humidité résiduelle voulu, on enveloppe la marchandise d'une feuille plastique et on la stock pendant 16 à 24 heures, après ce temps de stockage, on procède au rinçage et à la neutralisation pour désacidifier la marchandise. Après le dernier rinçage on exprime la marchandise[8].

I.3.3.3.Procédé à l'état mouillé

I.3.3.3.1.Réticulation à l'état mouillé en milieu acide

Pour ce procédé on emploie des dérivés N-méthylolés stables à l'hydrolyse que l'on fait réagir avec la cellulose gonflée, en présence d'un acide fort, à la température ambiante.

On foulard le tissu que l'on stocke pendant 1 à 2 heures à l'état enroulé et moyennant rotation. On achève la réaction au cours d'une rotation de 16 à 24 heures au total, puis on procède à un lavage subséquent [8].

I.3.3.3.2.Réticulation à l'état mouillé en milieu alcalin

Son application est limitée aux fibres de cellulose naturelle. La réticulation alcaline est pratiquée avec la cellulose à l'état gonflé au moyen des dérivés polyfonctionnels: épichlorhydrine, les dérivés de dichloropropanol, de dichloroalcoylène et sulfonium. On applique d'abord le finissage classique avec la cellulose à l'état dégonflé, après dans une deuxième phase, le traitement alcalin, ce qui permettra de combiner les avantages de la réticulation à l'état sec avec ceux de la réticulation à l'état mouillé.

Les conditions de traitement des tissus par les différents procédés sont présentées dans le tableau (I.1)

Tableau.I.1-Conditions de traitement des tissus par les différents procédés.

Procédé de réticulation	Teneur en humidité (%)	Température(c°)	Temps de réaction	pH des bains
A l'état sec	0,5 - 2	140 -150	4 - 6 min	5 - 6
A l'état humide	6 - 8	25 - 30	16 - 24 h	1 - 2
A l'état mouillé	60 - 80	10 - 30	16 - 24 h	< 1

La relation entre le défroissement et la diminution des résistances pour les différents procédés de finissage permanent est présentée sur la figure (I.2.)

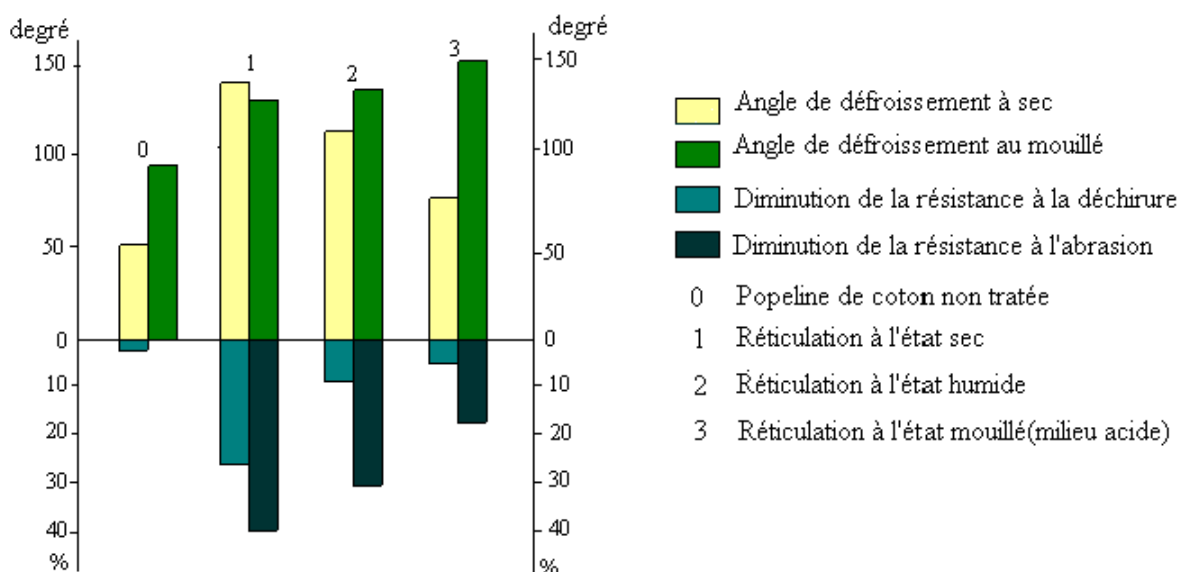


Fig.I.2- Relation entre le défroissement et la diminution des résistances pour les différents procédés de traitement infroissable.

La figure (I.2) permet de voir clairement que la réticulation à l'état sec donne un niveau optimum de défroissement à sec et un bon niveau de défroissement au mouillé, mais que l'on doit s'accommoder aussi à la diminution la plus forte des résistances.

Par la réticulation à l'état humide on obtient, par contre, pour des diminutions faibles de résistance un niveau presque semblable de défroissement. Pour ce procédé, il est très important de respecter exactement le taux d'humidité résiduel prescrit surtout à une température de séchage trop élevée.

Pour un séchage trop prononcé du tissu, les effets de finissage se rapprochent de ceux de la réticulation à sec, le catalyseur fortement acide peut altérer le tissu par suite de l'hydrolyse acide de la cellulose.

Pour un taux d'humidité résiduel trop élevé, les effets de finissage se rapprocheraient de ceux de la réticulation au mouillé, mais à un degré plus faible par suite de la catalyse plus faible. Aussi ce procédé n'est pas rentable, vu le temps de stockage important de la marchandise (16 à 24 heures) [8].

La réticulation à l'état mouillé fournit, pour une très faible diminution des résistances, uniquement un défroissement au mouillé, mais d'un niveau très élevé. La réticulation au mouillé fournit, pour une très faible diminution des résistances, uniquement un défroissement au mouillé, mais d'un niveau très élevé. Le milieu fortement acide peut causer l'hydrolyse de la cellulose ainsi ce procédé n'est pas rentable.

Dans le traitement infroissable, les problèmes de résistance à l'abrasion et à la rupture sont causés aussi par la migration de la résine à la surface du tissu au cours du séchage menant à une distribution irrégulière des points de réticulation.

Ces problèmes dus à la migration de la résine peuvent être évités en utilisant des méthodes à bain court telles que l'application de mousse.

L'application de mousse contrairement aux applications conventionnelles en solution présente certains avantages :

- le moussage d'un liquide en un grand volume permet un contrôle volumétrique acceptable et assure une répartition uniforme sur le tissu.
- en remplaçant l'eau par l'air pour le transport du produit, on réalise des économies d'énergie lors du séchage, on diminue la quantité de produits chimique mise en œuvre.

Ce procédé consiste à appliquer la mousse par un appareil d'enduction, l'échantillon enduit est écrasé sur un foulard ensuite séché pendant 3 min à 150°C [14].

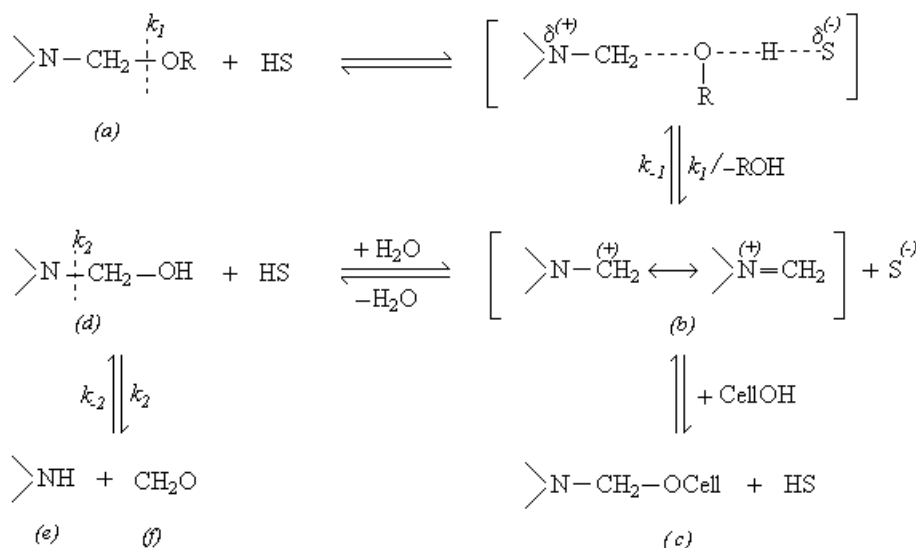
Ce procédé a apporté des améliorations dans les propriétés physiques de l'article traité (angle de défroissement, solidité à l'abrasion et résistance à la rupture). La résistance à la rupture de la matière traitée avec la mousse est plus résistante de 13.3 % en chaîne et de 6.8 % en trame que celle traitée au foulard [14].

L'inconvénient de ce procédé est l'instabilité de la mousse et l'application d'un matériel spécial c'est pour cela qu'il n'est pas encore utilisé à l'échelle industrielle.

I.3.4. Catalyse et mécanisme réactionnel

I.3.4.1. Mécanisme réactionnel de la réticulation

La réticulation de la cellulose ne peut se réaliser qu'en présence de catalyseur sous l'action catalytique d'un acide (HS ou d'un catalyseur à action acide (acide latent), selon le schéma : [3][15][16]

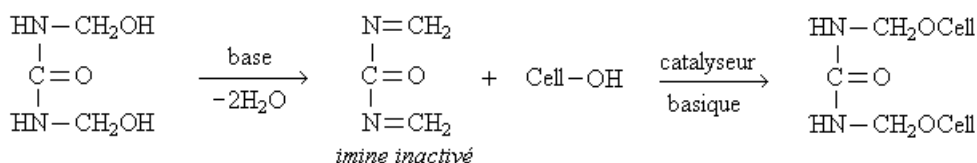


La vitesse de décomposition k_1 , de la liaison carbone oxygène conditionne la réactivité d'un N-méthylolé ou N-alcoxyméthylé.

Sous l'influence de l'acide, il se forme à partir du dérivé N-méthylolé ou N-alcoxyméthylé (a), moyennant séparation d'eau ou d'alcool, des ions uréidométhyl-(carbonium-immonium)(b), qui réagissent avec un partenaire réactionnel approprié, par exemple avec les groupes hydroxyle de la cellulose(c). Ils peuvent toutefois être transformés également en dérivés N-méthylolés (d), avec l'eau que l'on rencontre dans les conditions de finissage.

Comme le facteur qui détermine la vitesse de réactivité d'un dérivé N-méthylolé ou N-alcoxyméthylé est la scission de la réaction carbone-oxygène en ions uréidométhyl-(carbonium-immonium) stabilisé par mésomérie, la vitesse de réticulation ne dépend pas de la constitution chimique du partenaire réactionnel. Les dérivés N-méthylolés sont scindés, en présence d'acides, non seulement sur la liaison C-O, mais aussi sur la liaison N-C. Il se forme en l'occurrence, en plus du formaldéhyde (f), les dérivés de base contenant les groupes NH (e).

En qualité de catalyseurs, on peut utiliser également des bases fortes. Sous leur influence les dérivés N-méthylolés, par exemple la diaméthylolurée, sont capables de former l'imine activé qui réagit facilement avec la cellulose selon la réaction :



I.3.4.2. Les catalyseurs

Les catalyseurs ont une importance capitale, en plus du réticulant et des additifs, pour l'obtention des effets optimums. C'est pour cette raison qu'il faudra spécialement tenir compte des points suivants pour le choix des catalyseurs :

- Type de réactivité du réticulant ;
- Conditions de condensation ;
- Exigences que doit remplir le tissu apprêté ;
- Effets exercés sur le degré de blanc ou sur la nuance de la marchandise ;
- Nature de la fibre.

On classe les catalyseurs dans les trois groupes suivants :

- o Catalyseurs pour le finissage classique (acides latents, catalyseurs complexes).
- o Catalyseurs pour la réticulation à l'état humide (acides potentiels).
- o Catalyseurs pour la réticulation à l'état mouillé (acides potentiels).

I.3.4.2.1. Catalyseurs pour le procédé à sec

Il est utilisé essentiellement des catalyseurs ci-après pour le finissage permanent des marchandises contenant des fibres de cellulose.

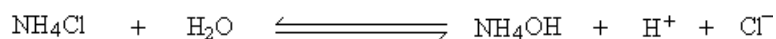
- o Catalyseurs complexes

Mélange des sels métalliques d'acides forts et d'acides α -hydroxycarboxylique. Ces catalyseurs à action complexante cessent de prendre de l'importance.

La fixation complexe du cation libère ici dans le cas de la condensation l'acide fort correspondant à l'anion de sels métallique, de sorte que l'action catalysante de l'acide permet de travailler dans des conditions de condensation plus douce ou plus rapidement [18].

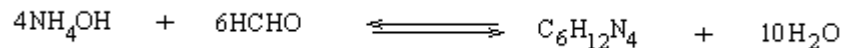
- o Sels d'ammonium

L'utilisation des sels d'ammonium comme catalyseurs limite la stabilité des bains de dérivés de formaldéhyde et d'urée ou de mélamine étant donné que ces sels entraînent une acidification de plus en plus poussée du bain de finissage au repos [17].



Il en résulte donc que les dérivés N-méthylolés risquent de réticuler avec eux même avant d'être effectivement appliqués.

Cependant l'hydroxyde d'ammonium formé lie le formaldéhyde ce qui empêche son dégagement dans l'atelier :



Comme catalyseurs à base d'ammonium on peut citer le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , chlorure d'ammonium NH_4Cl , sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, phosphate mono-ammonique $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, phosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

○ Sels métalliques

Contrairement aux catalyseurs cités déjà, les sels métalliques garantissent une stabilité limitée des bains. Ces catalyseurs conviennent au finissage permanent avec les réticulants réactifs [17].

L'activité des catalyseurs à base des sels de métaux peut être intensifiée en ajoutant dans les bains des petites quantités de sels organiques tels que : l'acide oxalique. Dans ce cas il est supposé que le groupement méthylol soit activé par l'ion H^+ de l'acide. Comme exemple de sels métallique le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, le chlorure de zinc ZnCl_2 et le chlorure de magnésium MgCl_2 .

I.3.4.2.2. Catalyseurs pour la réticulation à l'état humide

Ils sont des catalyseurs acides potentiels. Ils s'emploient uniquement avec des réticulants réactifs. La plupart de ces catalyseurs sont des mélanges d'acides organiques avec des dérivés N-méthylolés.

Le catalyseur doit assurer en principe trois fonctions lors de la réticulation à l'état humide à savoir : [19]

- l'établissement de l'état d'équilibre entre le dérivé N-méthylolé et le formaldéhyde hydraté;
- la réticulation du dérivé N-méthylolé avec la cellulose;
- la réticulation de la cellulose avec le formaldéhyde.

Ces phénomènes peuvent se dérouler dans l'ordre exact et donner des effets de finissage optimaux seulement qu'on tienne compte simultanément du type du réticulant, de la quantité de catalyseur, du taux d'humidité résiduelle et du substrat, de manière à les choisir les uns en fonction des autres.

I.3.4.2.3. Catalyseurs pour la réticulation à l'état mouillé

La réticulation de la cellulose complètement gonflée avec des dérivés N-méthylolés est réalisée avec des catalyseurs acides potentiels. Les acides minéraux, principalement l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique conviennent plus à ce type de réticulation.

La réticulation à l'état mouillé est pratiquée principalement sur tissus en fibres cellulosiques, en vue d'obtenir de bons angles de défroissement au mouillé.

I.4. Stabilité de l'apprêt infroissable

Au cours de l'exploitation, les tissus apprêtés, par les dérivés N-méthylolés soumis aux traitements dans diverses solutions (particulièrement au lavage), contenant entre autres les produits acide, basiques ainsi que des dérivés chlorés.

Sous l'influence de ces agents, la décomposition des dérivés N-méthylolés en ses constituants de base a lieu par hydrolyse ou peuvent retenir du chlore (dans le cas du traitement par les dérivés chlorés).

I.4.1. Stabilité à l'hydrolyse

La décomposition d'un dérivé N-méthylolé en ses constituants de base est accélérée catalytiquement ou non seulement par des acides, mais aussi par des bases [8].

Comme exemple de l'influence catalytique des acides et des bases sur la décomposition de ses dérivés, nous reproduisons dans la figure (I.3) les constantes de vitesse de la décomposition du premier groupe méthylol de la diméthylol-propylène-urée en monométhylol propylène-urée et en formaldéhyde, à gauche, en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique et soude caustique ajoutée, et, à droite, en fonction du pH pour une température de 70°C [4]. On constate que la décomposition en présence d'alcali se déroule beaucoup plus rapidement qu'en présence d'une quantité d'acide équivalente. Les constantes de vitesse sont également ici directement proportionnelles à la quantité d'alcali ou d'acide ajoutée [12].

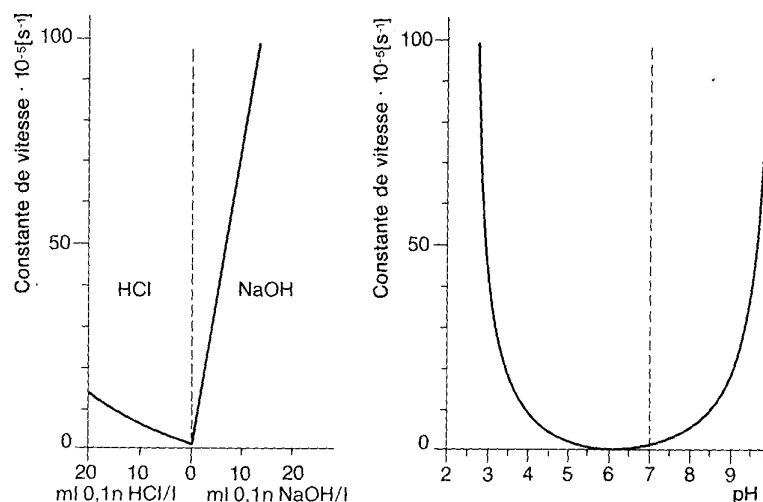
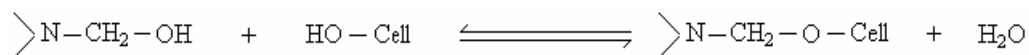


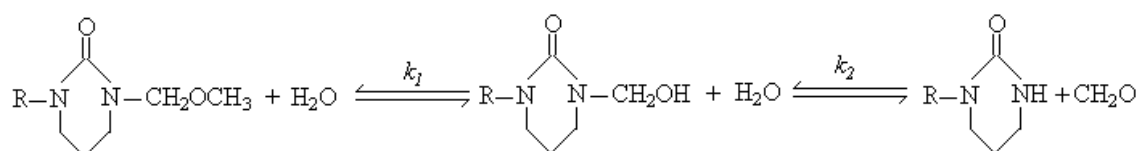
Fig.1.3- Constantes de vitesse d'hydrolyse du premier groupe méthylol de la diméthylol-propylène-urée, à 70°C, dans une solution aqueuse à 0,5mole.

Au cours de la réticulation de la cellulose avec les dérivés N-méthylolés on obtient dans le cas idéal des N,O-acétals :



Les liaisons acétals C-O et N-C peuvent être scindées sous l'influence d'acides. La comparaison des valeurs des constantes de vitesse K_1 et K_2 concernant respectivement la scission des liaisons C-O et N-C montre que K_1 sont 1000 fois plus grandes que K_2 et cela pour des dérivés N-alcoxyméthylés très réactifs. Les valeurs de K_1 et K_2 se rapprochent lorsque la réactivité d'un dérivé N-alcoxyméthylé diminue [17].

Le fait que les valeurs concernant K_1 sont nettement plus grandes que les valeurs valables pour K_2 , signifie que l'hydrolyse de la liaison N-C ne se produit qu'après scission de la liaison C-O. En d'autres termes, il se forme tout d'abord le dérivé N-méthylolé, qui se scinde en dérivé contenant des groupes NH et en formaldéhyde.

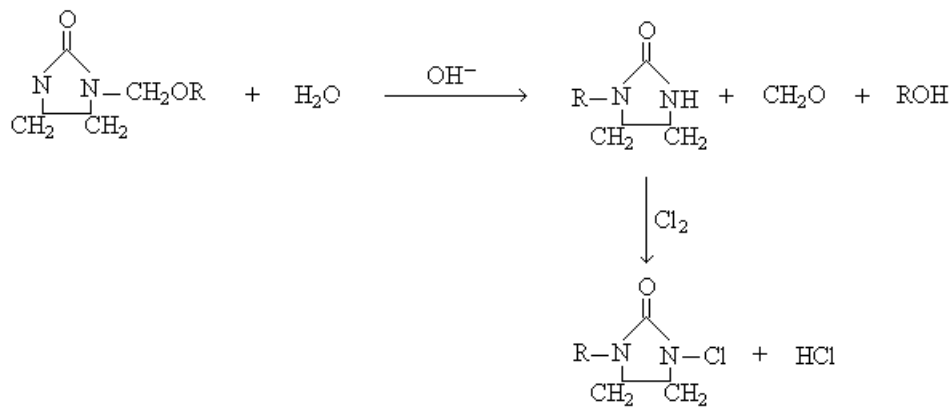


Comme le groupe méthoxy manifeste une faible tendance à la scission que les autres groupes alcoxy, on comprend que la vitesse de la scission de la liaison N-C de tous les dérivés alcoxy-méthylés est indépendante du radical alcoxy [5][20]. On a constaté que l'hydrolyse d'une liaison réticulée avec des dérivés N-méthylolés a lieu, en premier lieu, à la suite de la scission de la liaison acétal C-O [17].

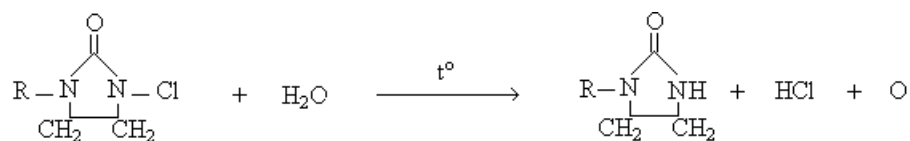


I.4.2. Stabilité au chlore

Les textiles en fibres cellulosiques sont fréquemment traités avec des produits de blanchiment contenant du chlore actif. Suivant la constitution chimique de dérivés méthylolés employés pour le finissage permanent, une quantité de chlore plus ou moins grande se trouve au cours de cette opération, fixée sous la forme de chloramines azotés [5].



Au cours du repassage, les chloramines se décomposent avec la formation de HCl+O selon le principe :



L'acide chlorhydrique et l'oxygène formés peuvent influencer négativement sur les propriétés dynamométriques des fibres par l'hydrolyse acide et par oxydation de la cellulose.

I.5.Moyens de réduction du dégagement du formaldéhyde

Ces dernières années, l'impact sur l'environnement et sur la santé des pesticides, colorants et produits chimiques appliqués sur les produits textiles sont fréquemment évoqués et ces consécutions ne sont pas sans conséquences sur la mode et la conception de l'habillement [21].

Après la réticulation il y a toujours des restes de produits qui ne réagissent pas. Bien que la réaction de réticulation soit conçue pour polymériser tout le formaldéhyde disponible dans le tissu [22]. Une partie des produits libère du formol. Donc il y a des amines qui proviennent des agents de réticulation et du formol, ce qui donne des chloramines, méthylamines. Le formol apportant le méthyle et l'amine apportant la méthylamine. Or la méthylamine c'est ce qui se forme qu'on a des poisons.

Au Japon, des tissus apportés sont exigés par la loi pour contenir moins de 75 ppm de formaldéhyde libre, comme mesuré par la loi décrite légalement "loi112" [23][24].

Les seuils auxquels des individus allergiques au formaldéhyde réagira aux tissus a été estimé à environ de 500 ppm de formaldéhyde libre, en utilisant une modification de la technique acide chromotropique n'utilisant pas l'acide ou la haute température [25]. Cependant, quelques individus peuvent réagir à la pièce rapportée examinant avec du formaldéhyde aux concentrations aussi basses que 30ppm [27]. Bien qu'il y ait aucun règlement de contenu en formaldéhyde libre dans les tissus construit aux USA, le règlement 29CFR1910-1048 d'OSHA règle la limite d'exposition pour des ouvriers dans l'industrie textile à 1part de formaldéhyde par million de parts d'air comme moyenne de 8 heures par jour [26].

En raison de ce règlement, l'industrie textile aux USA s'est déplacée aux résines donnant des tissus avec des quantités inférieures de formaldéhyde libre et actuellement des réclamations que le niveau moyen de formaldéhyde libre contenu dans des textiles faits aux USA est approximativement 100 à 200 ppm [27].

Les résines de formaldéhyde les plus anciennes ont été basées sur le formaldéhyde d'urée (urée de diméthylol) et la mélamine, les tissus traités avec ces résines ont contenu les niveaux élevés de formaldéhyde libre [22] [27].

Les années 60, un grand pourcentage de fabricants de textile se sont déplacés à l'utilisation de l'urée de dihydroxyéthylène de diméthylol (DMDHEU) qui a rapporté des tissus avec du formaldéhyde libre approximativement de 500 ppm [27] [28].

Depuis 1970, la plupart des fabricants se sont déplacés à l'utilisation de glycolate ou méthylate de DMDHEU, qui a rapporté des tissus à 300 ppm. Les tissus traités avec les dernières résines modifiées de DMDHEU contiennent moins de 75 ppm [28].

Il existe d'autres méthodes pour diminuer le taux de formol libre étant donné que le lavage n'est pas toujours effectué car il coûte beaucoup d'argent vu le problème de concurrence des prix. Le formol peut être neutralisé par application des accepteurs de formol comme l'urée et l'éthylène glycol.

I.5.2. Diminution du dégagement du formaldéhyde

Le dégagement du formaldéhyde peut être réduit par :

- utilisation des résines sans formol libre ou réactive à bas taux de formol.
- utilisation d'un lavage soigneux.
- utilisation des accepteurs de formol lors du stockage des tissus ou dans le bain d'apprêtage.

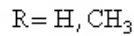
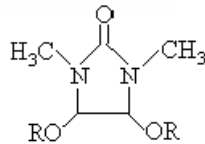
I.5.2.1. Utilisation des résines à bas taux de formol et sans formol

I.5.2.1.1. Résines réticulantes sans formaldéhyde

Parmi ces résines on peut citer entre autres, les divinyles sulfones avec des groupes épychlorhydrine, des disisocyanates et des composés diépoxydes.

Cependant, avant l'utilisation de ces composés, il faut considérer qu'ils peuvent souvent être extrêmement toxiques, inefficaces et chers, leurs conditions d'application sont alors inacceptable et la plupart du temps les propriétés des tissus sont amoindries. Certains d'entre eux réveillent cependant de grandes espérances.

Dans les combinaisons de la cyanamide avec les acides phosphoniques ou phosphoriques les acides ne présentent pas de problèmes mais la cyanamide est toxique. Les tissus apprêtés avec ces systèmes doivent être lavés à fond. La nuance et l'intensité des couleurs peuvent être altérées après finissage [21]. Il existe aussi des résines à base des dérivés d'imidazolidones (produits de transformation du glyoxal). Tel que le Quecodur FF.



Le Quecodur FF

Ce dernier est une résine réactive sans formol à base de 4,5-dihydroxy-1,3-diméthylimidazolédinon-2.

Le traitement par le Quecodur FF, garantit un tissu pratique sans formol libre mais au prix de certains inconvénients : [21]

- ✓ nécessite une dose d'emploi plus importante afin d'obtenir des performances comparables aux produits précédents.
- ✓ un lavage et un séchage supplémentaire.
- ✓ possibilité d'altération de l'aspect du tissu.

I.5.2.1.2. Résines réactives à bas taux de formol

Elles sont apparues sur le marché des résines à bas taux de formol résiduel possédant une bonne réactivité. Cependant, elle demande une attention accrue sur les conditions d'application et de condensation [21].

Afin de proposer pour ce type d'application un produit facile d'emploi *THOR CHEMIE* a mis au point le *Quecodur SLF* conc, une résine à faible taux de formol à base de 1,3-diméthylol-4,5 dihydroxyéthylène urée, caractérisé par un très bas taux de formol aux concentrations d'emploi habituel, tout en assurant de très bonne performances techniques [21].

Ces résines polymérisées pendant 60 secondes donnent un taux de formol libre de 55 ppm qui est inférieur à la valeur limite qui est de 75 ppm. Un temps de polymérisation de 90 secondes réduit encore le taux de formol (presque 40 ppm). L'angle de défroissabilité se situe entre 195° et 215° (en chaîne et en trame), la perte de résistance dynamométrique en trame entre 24 et 31% [9].

Les résines éthérifiées sont encore appelées communément «résines pauvres en formol». Néanmoins, des exigences particulières, comme celles déjà rencontrées, par exemple sur le marché japonais, risquent de se développer rapidement.

Dans ce cas, les résines dites pauvres en formol ne sont pas adoptées. C'est pour ce but que l'on rencontre maintenant sur le marché des résines thermodurcissables sans formol. Elles sont à base de diméthyl-dihydroxyéthylène-urée Dme(OH)₂EU[9].

I.5.2.2.Application d'un lavage soigneux

La réaction entre le réticulant et la cellulose utilise un catalyseur acide et exige la chaleur. Bien que cette réaction soit conçue pour polymériser tout le formaldéhyde disponible dans le tissu, le formaldéhyde libre peut être présent dans le tissu fini pour deux raisons : [22]

- ✓ un certain catalyseurs acides peut rester dans le tissu est exposé à la chaleur, comme est produit quand au contact avec la peau dans les conditions de port normal.
- ✓ une partie de la résine peut entièrement ne pas réticuler et peut se dégrader une fois exposée au chlore.

Ces deux raisons rend le lavage après réticulation une opération indispensable pour minimiser le taux de dégagement de formaldéhyde.

Le lavage et le séchage supplémentaire du tissu déjà résiné renchérissent considérablement le prix de revient au mètre, ce qui est difficilement concevable, compte tenu du marché actuel [21].

De plus le lavage diminue la valeur de l'angle de défroissement, ce qui pourra créer des difficultés pour la commercialisation des marchandises, si le client est très exigeant [23].

I.6.Contrôle de la qualité de l'apprêt infroissable

Pour assurer la qualité, les tissus doivent être testés régulièrement. A cet effet, on prend des échantillons représentatifs de la marchandise apprêtée qui sont traités et fixés conformément aux directives des confectionneurs. Les propriétés suivantes devraient être examinés : [8]

- ✓ résistance dynamométrique;
- ✓ résistance à la déchirure;
- ✓ note de froissement;
- ✓ stabilité des plissages;
- ✓ stabilité à l'abrasion;
- ✓ stabilité après 5,10 et 15 cycles de lavage;
- ✓ changement de la nuance et l'intensité des couleurs.

I.7.Choix de la méthode de détermination de la teneur en formaldéhyde

Les méthodes fiables et peu compliquées pour la détermination du formaldéhyde libre dans les produits préservés avec des donateurs de formaldéhyde sont souhaitables pour diminuer le risque de la dermatite allergique de contact [29].

Parmi les méthodes de contrôle les plus communes pour mesurer le formaldéhyde dans les tissus trouvées dans la littérature médicale sont : la méthodes du réactif de Schiff et la technique d'acide chromotropique, dont toutes les deux produisent du formaldéhyde après chauffage des échantillons [22] [30].

La méthode acide chromotropique indirecte est une méthode qualitative simple qui est généralement employée dans les cliniques dermatologiques [22]. L'analyse est basée sur la couleur violette formée à la réaction entre le formaldéhyde libre s'évaporant du produit et de l'acide chromotropique [31] [32].

En plus, la méthode de réactif de Schiff expose le tissu à l'acide. Puisque l'acide et la haute température peuvent causer la dépolymérisation de certains ou toutes la résine réticulée du tissu, on l'a suggéré que ces méthodes mesurent librement le formaldéhyde polymérisé et peut parfois surestimer la teneur en formaldéhyde libre du tissu dans les circonstances de port normale [22] [30].

Quelques investigateurs ont employé les variations de la technique acide chromotropique, qui n'expose pas le tissu à l'acide et où le tissu est traité à la température ambiante, pour obtenir une évaluation plus précise du contenu de formaldéhyde libre des tissus [25] [33].

Plus récemment, l'industrie textile a employé de plus nouvelles techniques qui essayent d'estimer la quantité de formaldéhyde libre libérée par le tissu dans les circonstances de port normal [34].

La méthode standard courante employée par l'industrie textile est décrite dans la loi Japonaise pour la commande des biens d'équipement ménager contenant des substances nocives : *Loi 112 de 1973*. Cette méthode n'expose pas les échantillons de tissus à l'acide et traite les tissus à la température de corps pour rapprocher les conditions éprouvées quand le tissu contacte la peau [23]. Dans cette méthode la quantification du formaldéhyde libre est basée sur la condensation du formaldéhyde libre avec l'acétate d'ammonium et l'acétylacétone (2,4 dione pentane) pour former 3,5 diacetyl-1,4dihydrolutidine fluorescent (acétylacétone méthode) [35].

Au cours de l'analyse de la teneur de formaldéhyde libre de certains tissus apprêtés par les différentes techniques de contrôle, un tissu léger de chemise de coton 100% fabriqué aux USA a montré 2000 ppm de formaldéhyde libre mesurés par l'essai de Merck et une très forte valeur une fois examiné en utilisant la méthode de Schiff.

L'essai de Merck est réalisé en immergeant un morceau 1×1 cm de tissu dans 5 ml de HCl à 0,1N. Chauffant le spécimen dans un bain d'eau à température >à66°C pendant 10min, permettant à la solution de se refroidir à la température ambiante, ajoutant 10 ml de NaOH concentré au surnageant. Plongeant ensuite une bande d'essai dans ce mélange et comparant la couleur de la bande à un nuancier normalisé, donnant une mesure semi quantitative de contenu de formaldéhyde de tissu qui peut être convertie en ppm.

Puisqu'il était peut probable qu'un tissu pareil fabriqué aux USA contiendrait ce haut niveau de formaldéhyde libre, le tissu a été envoyé à un laboratoire commercial indépendant de textile pour être analysé de nouveau. Le tissu n'a montré que 24 ppm de formaldéhyde libre une fois mesuré par la méthode décrite dans la loi Japonaise 112.

Dans la méthode Japonaise, un spécimen de 2,5 gr de tissu est immergé dans 100ml d'eau, ensuite chauffer à 40°C dans un bain marie pendant 1 heure. Prendre 5ml de l'extrait et ajouter à 5ml de réactif d'acétylacétone (150g d'acétate

d'ammonium+3ml d'acide acétique+2ml d'acétylacétone+eau à1000ml) et puis placer dans un bain marie pendant 30 min additionnelles. Après refroidissement à la température ambiante, déterminer l'absorbance maximum entre 412 et 415nm. Parallèlement faire un essai à un blanc contenant 5ml du réactif d'acétylacétone et 5ml d'eau. Déterminer la teneur en formaldéhyde en utilisant la courbe d'étalonnage.

La comparaison des méthodes de détermination de la teneur en formaldéhyde des textiles est présentée dans le tableau (I.2)

Tab.I.2- comparaison des méthodes de détermination de la teneur en formaldéhyde

	Méthode du réactif de Schiff	Merck essai	Méthode d'acide chromotropique	Méthode d'acide chromotropique modifiée	Loi Japonaise 112
La température de traitement des tissus	> 66°C	> 66°C	100°C	25°C	40°C
Tissu exposé à l'acide ?	OUI	OUI	NON	NON	NON
Surnageant exposé à l'acide	OUI	OUI	OUI	OUI	NON

I.8. Le formaldéhyde et les conséquences à son exposition

I.8.1. Formaldéhyde

Aldéhyde le plus simple, Le formaldéhyde est un gaz incolore, inflammable, d'une odeur piquante et suffocante. Il a une très forte réactivité chimique et se condense avec de nombreux composés pour former des dérivés de méthylol et de méthylène.

Le formaldéhyde a pour formule chimique: CH_2O .

Il est connu sous plusieurs nominations à savoir: méthanal, aldéhyde formique, formol, méthylène oxyde et oxyméthylène, ... [38]

Dans les conditions ambiantes habituelles, il se présente sous forme de vapeur [38].

Les propriétés physico-chimiques du formaldéhyde sont :

- masse molaire : 30,03 g/mole.
- point d'ébullition à pression normale : -19,3 °C.
- pression de vapeur : $4,4 \cdot 10^5$ à 20°C.
 $5,2 \cdot 10^5$ à 25°C.
- densité (vapeur) : 1,036.
- solubilité dans l'eau : $5,5 \cdot 10^5$.
- mobilité dans les sols: il est très mobile dans le sol.
- volatilité: il est très volatile en tant que produit pur. Cependant, étant donné sa très importante solubilité, il n'est que peu volatile en solution aqueuse.

Il est très actif et peut réagir facilement avec les radicaux libres (hydroxyles) se trouvant dans l'atmosphère. Dans la nature, il disparaît rapidement par photolyse. Le produit de réaction d'oxydation est l'acide formique [39].

Les tests de biodégradation réalisés sur ce produit ont montrés que le formaldéhyde est facilement biodégradable :

- 87 % de la substance sont dégradés au bout de 28 jours lors d'un test basé sur la mesure de la consommation d'oxygène dissous (test DIN 38409/51 ; IUCLID, 2000) [40] [41] [42].
- 90 % de la substance sont dégradés au bout de 28 jours lors d'un test en fiole fermé [43].

Sills et Allen ont réalisé des expériences sur la bioaccumulation du formaldéhyde, leurs tests sur poissons et crevettes ne montrent aucune bioaccumulation du formaldéhyde [44] [45], aussi la faible valeur du coefficient de partage octanol – eau ($\log K_{ow} = 0,35$) confirme le faible potentiel de bio-accumulation du formaldéhyde [38] [40] [41].

I.8.2. Utilisation

Le formaldéhyde est utilisé pour la fabrication des matières plastiques et des résines, pour la production d'intermédiaires et à diverses autres fins.

Les résines à base de formaldéhyde et les matières plastiques ont représenté plus de 60% des utilisations de formaldéhyde aux États-Unis en 1978. Les résines urée-formaldéhyde (>25 % de l'ensemble des résines à base de formaldéhyde) sont principalement utilisées comme adhésifs dans la fabrication de panneaux de particules, de panneaux de fibres et de contreplaqués.

Le polyacétal, les résines phénoliques et les résines de mélamine, qui constituent tous des résines à base de formaldéhyde, sont utilisés comme adhésifs dans la fabrication de contreplaqués, les revêtements de surface, les mélanges à mouler et les résines thermodurcissables pour laminés, ainsi que dans d'autres produits, tels que les accessoires de plomberie en plastique [38] [40] [46].

Le formaldéhyde est également utilisé comme désinfectant dans de nombreux médicaments et cosmétiques pour les humains, comme antiseptique dans les médicaments et les produits biologiques à usage vétérinaire et dans les fongicides, les textiles pour améliorer le défroissement des tissus de coton en utilisant des précondensats contenant du formaldéhyde [38] [40] [47].

Il est d'autre part utilisé dans des domaines divers tels que l'industrie du papier, le tannage du cuir, la photographie, l'analyse chimique, la fabrication de substances chimiques organiques, de teintures, d'explosifs et dans la fabrication des panneaux de bois aggloméré [38].

I.8.3.Principales sources d'exposition

Le formaldéhyde est formé naturellement dans la troposphère lors de l'oxydation d'hydrocarbures émis par les végétaux. Les terpènes et l'isoprène libérés par les feuillages réagissent avec les radicaux OH en formant du formaldéhyde [48].

Les feux de forêts, les déchets animaux et la décomposition des résidus végétaux dans les sols contribuent également à la formation de formaldéhyde. La plus grande partie du formaldéhyde présent dans l'environnement est cependant anthropique et résulte des échappements non catalysés des automobiles [40] [48].

Les émissions gazeuses et les rejets d'eaux usées résultant de la fabrication ou des diverses utilisations constituent également des sources d'exposition de l'environnement au formaldéhyde [38].

Vu les exigences des consommateurs concernant la qualité des produits textiles de point de vue de leurs entretiens, la majorité des tissus en coton subissent un apprêt d'infroissabilité et d'irrétrécissabilité avec des précondensats contenant du formaldéhyde. Ces marchandises peuvent être une source d'exposition à ce produit toxique.

I.8.4.Données toxicologiques

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité de leur document (IARC, 1982, 1987, 1995; OMS, 1996; US EPA (IRIS), 1998; ATSDR, 1999).

I.8.4.1.Effets sur l'organisme

Le formaldéhyde est un produit du métabolisme normal et il est essentiel pour la biosynthèse de certains acides aminés chez les humains [49].

Le formaldéhyde est une substance endogène qui représente un intermédiaire essentiel du métabolisme cellulaire. Les niveaux de formaldéhyde endogène produit par voie métabolique varient d'environ 3 à 12 µg/g de tissu [49]. Le formaldéhyde exogène s'introduit dans le corps humain par ingestion, par inhalation ou par voie cutanée. Le formaldéhyde ingéré est rapidement absorbé par le tractus gastro-intestinal [50] [51].

Par inhalation, 98 % du formaldéhyde se dépose au niveau de la muqueuse nasale [52]. Il s'oxyde facilement en acide formique que l'on retrouve partiellement présent dans les urines à des concentrations qui peuvent dépasser 100 mg/l [50]. Le formaldéhyde inhalé semble être facilement absorbé par les voies respiratoires supérieures, mais il ne se répartit pas dans tout le corps en raison de la rapidité de son métabolisme [50] [51].

Dès son absorption, le formaldéhyde se transforme rapidement en acide formique, en passant par le S-formylglutathion intermédiaire, sous l'action de la formaldéhyde-déshydrogénase et d'autres enzymes [39] [54].

Les oxydations successives peuvent se poursuivre et conduire à la formation de dioxyde de carbone (qui peut être éliminé par désorption pulmonaire), d'eau et d'autres métabolites qui s'éliminent par les voies urinaires et fécales [55].

Par ingestion, le formaldéhyde est très rapidement absorbé au niveau du tractus gastro-intestinal et subit les mêmes transformations métaboliques que celles indiquées par inhalation. Les différents cas de suicide par absorption de formaldéhyde ont permis d'estimer la demi-vie de cette substance à 3,3 heures [50] [51] [56] [57].

Après infusion intraveineuse, la période biologique du formaldéhyde dans le sang du singe est d'environ 1,5 minutes et s'accompagne d'une augmentation des concentrations d'acide formique dans le sang. Le formaldéhyde exogène s'élimine du plasma humain avec une période biologique de 1-1,5 minutes. Chez l'humain, on a déterminé que le foie transformait 22 mg de formaldéhyde en dioxyde de carbone par minute [58] [59].

Chez l'homme, le taux d'absorption cutanée n'a pas été déterminé. Cependant, il semblerait que le formaldéhyde soit très peu absorbé par cette voie [60].

1.8.4.2. Toxicologie aiguë

Le formaldéhyde présent dans l'air est très irritant pour les yeux, le nez et la gorge à de très faibles concentrations de l'ordre de 0,2 à 1,6 ppm (0,25 à 2 mg/m³) [49]. A des concentrations inférieures à 1 ppm, l'irritation est légère et l'adaptation s'effectue en quelques minutes [61].

On n'a observé aucun effet aigu à la suite d'une exposition au formaldéhyde à 0,030 ppm dans l'air [62]. Une exposition à 50 ppm et plus peut provoquer de graves lésions de l'appareil respiratoire, telles qu'une pneumonie et un oedème pulmonaire [40].

L'irritation oculaire peut apparaître avant que l'odeur ne soit perçue. Plusieurs études d'expositions contrôlées par inhalation ont montré chez l'homme le pouvoir irritant du formaldéhyde. Il apparaît dans la plupart des études dès les plus faibles concentrations étudiées n'excédant pas 0,2 à 0,3 ppm (0,25 à 0,375 mg/m³) et en général l'inconfort des patients augmente avec la concentration d'exposition (jusqu'à 2 ou 3 ppm (2,5 ou 3,75 mg/m³) suivant les études [62] [63] [64]. Les symptômes pris en compte sont l'irritation des yeux accompagnée ou non de larmoiements, ainsi que l'irritation nez / gorge et la sécheresse buccale.

Le formaldéhyde entraîne également une congestion à laquelle peuvent être associés des démangeaisons et des éternuements. Ces symptômes sont accompagnés dans les populations sensibles ou normales par une augmentation de la concentration des protéines totales et de l'albumine, ainsi que du nombre d'éosinophiles recueillis dans les liquides de lavage nasal.

Seules quelques études, réalisées en milieu professionnel, ont permis d'observer une diminution du VEMS (Volume Expiratoire Maximum Seconde) pour des expositions courtes (20 et 30 minutes) à des concentrations de 2,4 mg/m³ (1,9 ppm) et 6,4 mg/m³ (5,2 ppm) [65].

I.8.4.3.Toxicologie chronique

I.8.4.3.1. Effets systémiques

De nombreuses études réalisées sur la population générale exposée au formaldéhyde dans l'air intérieur des logements ont pu confirmer le pouvoir irritant du formaldéhyde au niveau des voies aériennes supérieures, initialement observé en milieu professionnel. Pour des expositions moyennes se situant approximativement entre 0,1 et 1 ppm, (0,125 et 1,25 mg/m³) l'irritation des yeux, du nez et de la gorge est en moyenne ressentie par 75 % des adultes, 60 % des enfants et 60 % des nourrissons [66] [67]. Ces derniers résultats sont remis en cause par deux études qui semblent montrer que les enfants (de 6 à 15 ans) seraient plus sensibles au caractère irritant du formaldéhyde que les adultes [68] [69].

Il semblerait, cependant, exister chez certains sujets une sensibilité particulière au formaldéhyde qui se traduit par des altérations du système immunitaire, à l'origine de pathologies asthmatiques. C'est notamment le cas dans l'étude de *Krzyzanowski et al.en 1990* qui fait état d'une augmentation de la fréquence d'apparition de l'asthme et de bronchite chez les enfants vivant dans des logements avec une concentration moyenne de formaldéhyde supérieure à 0,06 ppm (0,075 mg/m³) [68].

La sensibilité au formaldéhyde exacerbée chez les enfants semble se confirmer dans la mesure où ils développent des anticorps spécifiques (IgE) bien plus fréquemment que les adultes après exposition à de faibles concentrations de formaldéhyde [69].

Le formaldéhyde en solution est un agent de sensibilisation cutanée induisant, lors d'expositions répétées, une dermatite allergique de contact (type IV, hypersensibilité retardée à médiation cellulaire) ou un urticaire de contact (type I, hypersensibilité immédiate, peut-être à médiation IgE) [52].Plusieurs études montrent l'augmentation de la fréquence de ces dermatites allergiques chez le personnel funéraire et hospitalier [70].

Récemment Eberling a montré sur des personnes déclarant un urticaire de contact, que l'exposition à une concentration de 0,08 ppm (0,1 mg/m³) de formaldéhyde pendant 4 heures était responsable au niveau des bras de l'augmentation de la perte d'eau sans apparition de rougeurs [71].Plusieurs études mentionnent également chez l'homme une forte irritation de contact au niveau des yeux.

I.8.4.3.2. Effets cancérigènes

L'étude d'effets toxiques et cancérigènes de certaines substances chimiques utilisées en milieu industriel est actuellement une activité très préoccupante, car de plus en plus on rencontre des pathologies dangereuses et compliquées. Plusieurs organismes ont pu mettre en œuvre une classification de certaines substances, parmi lesquelles on trouve le formaldéhyde, et ceci suivant des recherches faites à différents niveaux.

En 2001, l'Union Européenne a classé le formaldéhyde en "catégorie 3" et désigné comme une substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles. Quelques années en arrière, en 1995 le CIRC a annoncé que le

formaldéhyde est probablement cancérigène pour l'homme et a été classé en "groupe 2A".

L'US – EPA a déclaré en 1991 la probabilité de la cancérogénicité du formaldéhyde et a été classé en "Classe B1".

Les différentes classifications énoncées dans ce paragraphe font uniquement référence aux propriétés cancérigènes du formaldéhyde par inhalation. Le formaldéhyde par voie digestive ne conduit pas au développement de tumeurs cancéreuses [72].

Les principaux cancers étudiés chez les sujets exposés au formaldéhyde par inhalation concernent l'appareil respiratoire et la cavité buccale, le cerveau, ainsi que les leucémies et les maladies de Hodgkin. Les populations étudiées sont des professionnels utilisant le formaldéhyde pour la préservation des tissus biologiques (embaumeurs, anatomopathologistes) et les travailleurs industriels intervenant dans la production ou l'utilisation de ce produit (industrie chimique, textile, du bois et des résines). Les niveaux et les durées d'exposition ne sont pas toujours connus avec précision.

Le formaldéhyde, qui est très soluble dans l'eau et très réactif, se dépose essentiellement au niveau des voies aériennes supérieures, nez et rhinopharynx, qui sont précisément les localisations des cancers en rapport avec l'exposition avec ce produit.

A ce niveau, deux mécanismes vont limiter la toxicité du formol, d'une part la clairance muqueuse, d'autre part sa métabolisation. Le formol réagit d'abord avec les protéines et les polysaccharides de la couche muqueuse, ce qui diminue d'autant l'exposition des cellules épithéliales. Mais, à forte dose, le formol inhibe la fonction muco-ciliaire. Dans les cellules épithéliales, il réagit avec les protéines et les acides nucléiques au niveau des fonctions NH_2 ou en faisant des pontages méthyléniques entre les protéines et les acides nucléiques [61] et en provoquant des cassures mono et double brin de l'ADN [62].

Une protection contre la formation d'adduits et de pontages est la réaction avec la formation de glutathion[53] et sa transformation par l'intermédiaire de la formaldéhyde déhydrogénase en acide formique qui soit est éliminé dans les urines, soit est métabolisé dans le pool CH_3 par la voie dépendante du tétrahydrofolate (voir figure fig.I.4).

Le formol est donc un cancérigène direct par action sur la prolifération cellulaire [53] [60]. Il provoque des mutations ponctuelles du gène p53 dans les cellules nasales de rat [53]. L'effet toxique du formaldéhyde est dû à sa forte réactivité chimique plus qu'à une transformation métabolique. Une exacerbation des effets peut se produire en cas de déplétion en glutathion.

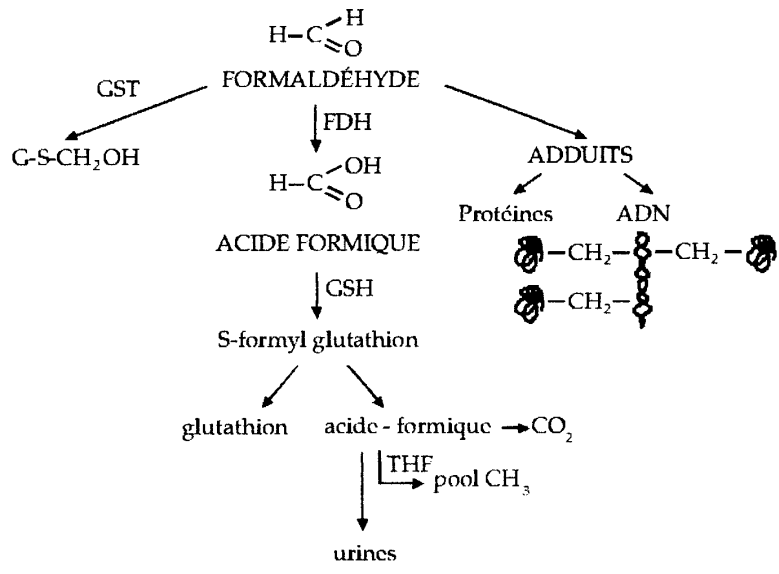


Fig.I.4- Métabolisme du formaldéhyde
 FDH : formaldéhyde déshydrogénase ; GST : glutathionS-transférase

PARTIE PRATIQUE
PARTIE PRATIQUE

II.1.OBJET D'ANALYSE

Le tissu utilisé est un article 100% coton d'armure toile dont les caractéristiques techniques sont présentées dans le tableau (Tab.II.1).

Tab.II.1 propriétés techniques du tissu

Propriétés techniques de l'article		Unité	Valeur
Laize		cm	150
Densité	Chaîne	Fils/cm	24
	Trame		16
Résistance à la traction	Chaîne	kgf	42
	Trame		105.5
Taux d'allongement	Chaîne	%	40
	Trame		20
Numérométrie	Chaîne	m/g	27
	Trame		10
Poids		g/m ²	259

II.2. LES REACTIFS

II.2.1.Les réticulant

- *Réaknitt BMH*

C'est un réticulant de type réactif à base de méthylol mélamine éthérifiée. C'est un produit de la firme Suisse BEZEMA. La concentration d'emploi est de 40 à 100 g/l.

- *Fixapret CPN*

C'est un produit de type réactif à base de diméthylol-dihydroxy-4,5 éthylène-urée. C'est un produit de la firme BASF. La concentration d'emploi est de 60 à 120g/l.

II.2.2.Les Catalyseurs

Les catalyseurs sont utilisés dans les solutions d'apprêts comme agents acides.

- *LE CHLORURE DE MAGNESIUM (MgCl₂)*

C'est un produit cristallin très hygroscopique, de formule MgCl₂.6H₂O.
Masse moléculaire m=203.30 g.
Pureté 99.0 %.

- *LE CHLORURE DE ZINC (ZnCl₂)*

C'est un produit cristallin de couleur blanche.

Masse moléculaire $m = 136.2$ g.
Pureté :97%

- *NITRATE DE ZINC : $Zn(NO_3)_2$*

C'est un sel acide de couleur blanche.
Masse moléculaire :297.47g.
Pureté :98%.

- *CHLORURE D'AMMONIUM (NH_4Cl)*

Masse moléculaire $m = 53.49$ g.
Pureté :99.5%

- *NITRATE D'AMMONIUM (NH_4NO_3)*

Masse moléculaire 80.04g.
Pureté :99.0%

II.2.3.Les additifs

- *UREE*

C'est un composé amidique de formule $CO(NH_2)_2$ utilisé dans notre travail comme accepteur vde formaldéhyde.

- *ETHYLENE GLYCOL*

C'est un dialcool de formule CH_2OH-CH_2OH . Il est sous la forme liquide, soluble dans l'eau, utilisé dans notre travail comme moyen de diminution du dégagement du formaldéhyde.

- *SULFITE DE SODIUM (Na_2SO_3)*

C'est un sel de l'acide sulfureux. Ce composé cristallin de couleur blanche ou jaunâtre soluble dans l'eau, est utilisé pour le dosage de formaldéhyde.

- *ACIDE CHLORHYDRIQUE (HCl)*

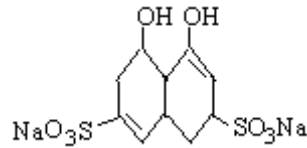
Il est connu aussi sous l'appellation chlorure d'hydrogène, il est utilisé à l'état pur pour le titrage de la solution du précondensat afin de déterminer la teneur du formol dans ce dernier.

- *LE THYMOLPHTALEINE*

Utilisé comme indicateur coloré lors du dosage du formaldéhyde. Il est incolore en milieu acide et bleu en milieu basique.

- *ACIDE CHROMOTROPIQUE*

C'est un sel de sodium soluble dans l'eau, sa formule est la suivante :



Son poids moléculaire est : 400.30 g.

C'est un produit cristallin, il se cristallise avec deux molécules d'eau. Il est utilisé pour la détermination du formaldéhyde dans les tissus.

- LE FORMALDEHYDE (HCHO)

C'est une solution aqueuse à 35%. Il est de masse moléculaire de 30.03g. Cette solution est utilisée pour tracer la courbe d'étalonnage.

- ACIDE SULFURIQUE (H₂SO₄)

C'est un acide oxygéné dérivé du soufre, soluble dans l'eau avec un dégagement de chaleur. Il est utilisé à l'état pur.

Densité : 1.83.

pH : 0.3 (49g/l à 25°C).

II.3. METHODES ET MOYENS D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

II.3.1. Apprêtage du tissu avec le Fixaprêt CPN et le Réaknitt BMH

L'apprêtage des tissus est effectué selon la procédure suivante :

1. imprégnation des tissus dans le foulard (fig II.1), par une solution contenant :

- Réaknitt BMH ou Fixaprêt CPN : 40-100 g/l.
- Catalyseurs : 6-14 g/l.

2. essorage du tissu à 80%.

3. séchage 90-100°C.

4. condensation à 140-150°C pendant 4-5 min pour le Réaknitt BMH et 150°C pendant 3 min pour le Fixaprêt CPN.

REMARQUE : pour l'étude de l'influence des accepteurs de formaldéhyde sur l'apprêt, on introduit dans le bain d'apprêt l'urée et l'éthylène glycol.



Fig.II.1-Le foulard

II.3.2.Le lavage

Le lavage est effectué sur linitest (fig.II.2) à différentes températures (40°C, 60°C et 90°C pendant cinq minutes dans une solution contenant :

- STA 2 (g/l)
- Na_2CO_3 1(g/l)

Procéder ensuite à un rinçage à l'eau tiède et froide puis à un séchage.

REMARQUE :

Le lavage est répété dix (10) fois. (10 cycles de lavage).



Fig.II.2-Linitest.

II.3.3. Détermination de la force de rupture et du *taux d'allongement*

On prélève dans le sens chaîne et dans le sens trame du tissu, six (6) échantillons de 30cm de longueur et 5cm de largeur. Le prélèvement doit se faire d'une manière rectiligne. Le nombre d'éprouvettes doit être au minimal cinq (5) éprouvettes dans le sens chaîne et dans le sens trame.

La longueur d'éprouvette mise sous tension entre les pinces de serrage est de 20cm. Une force de traction croissante est exercée sur le tissu tendu. Une fois la rupture de l'échantillon est atteinte, on prélève la valeur indiquée sur le cadran en Kgf qui détermine la force de traction de l'échantillon (force qu'oppose l'échantillon) et la valeur de l'allongement en mm sur le cadran de l'allongement.

L'allongement relatif est calculé par la formule suivante :

$$A(\%) = 100 \times \frac{a}{l_0}$$

a étant l'allongement absolu et *l₀* la longueur initiale.

II.3.4. Détermination de l'angle d'infroissabilité

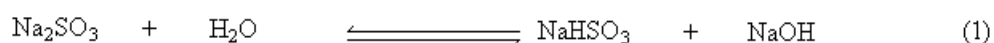
On prélève six éprouvettes dans le sens chaîne et dans le sens trame un spécimen sous la forme \perp .

On engage les éprouvettes dans les pinces métallique et on plie les parties de tissu dépassant la plaque de tôle. On applique une charge de 500 gr pendant 5 min à la plaque en métal avec l'échantillon plié. Après cinq minutes on élimine la charge, et on laisse l'échantillon reposer pendant cinq minutes, ensuite on introduit le support comprenant l'échantillon dans l'appareil de mesure de l'angle d'ouverture. L'infroissabilité dans le sens chaîne et dans le sens trame s'obtient à partir de la formule suivante :

II.3.5. Détermination de la teneur en formaldéhyde

II.3.5.1. Détermination de la teneur du formaldéhyde dans le précondensat

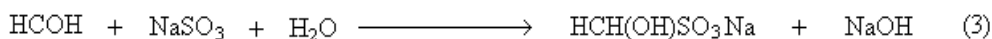
La teneur du formaldéhyde est déterminée à l'aide de la méthode du sulfite, où le formaldéhyde se trouvant dans la solution est soumis à l'action de l'hydrosulfite de sodium, formé par hydrolyse du sulfite de sodium.



Le formaldéhyde lie l'hydrosulfite de sodium avec la formation d'un composé d'hydrosulfite :



L'addition des deux réactions nous donne :



L'hydroxyde de sodium qui se dégage de la réaction (3) est titré par l'acide.

Réactifs :

- Na_2SO_3 (cristallohydrate à 25%);
- HCl à 0,5N;
- Tymolphtaleine (solution alcoolique à 1%).

Dans une fiole conique de 250 ml, verser 3,5g du composé à analyser (pesé avec une précision de 0,0002 g). Ajouter 50 ml d'eau distillée et agiter jusqu'à la dissolution complète des composés. Ensuite introduire dans la fiole 50 ml de solution de sulfite de sodium et 3 gouttes de tymolphtaleine et lentement titrer avec HCl à 0,5N jusqu'à la disparition de la couleur. En parallèle, faire un titrage sans précondensat. La teneur en% est déterminée par la formule :

$$p = \frac{EC_N(V_1 - V_2)}{1000m} \cdot 100 \quad \text{d'où}$$

- E : équivalent gramme de HCHO (30,02 g/mole);
- C_N : Normalité de HCl (moles/l);
- V_1 : Volume de HCl dépensé pour le titrage du précondensat (ml);
- V_2 : Volume de HCl dépensé pour le titrage à blanc (ml);
- m : Masse du composé.

II.3.5.2. Détermination du formaldéhyde dans les tissus par la méthode chromotropique

Cette méthode est basée sur la réaction du formaldéhyde avec l'acide chromotropique dans un milieu d'acide sulfurique concentré et la colorimétrie des solutions colorées.

Pour le traçage de la courbe d'étalonnage, préparer la solution contenant 0,5g /l de 100% de formaldéhyde, prendre 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 et 1ml, les verser dans des éprouvettes de longueur de 180 mm, puis compléter avec 5ml d'eau distillée, ensuite ajouter 1 ml de solution chromotropique et 5 ml de H_2SO_4 concentré ($d = 1,83$).

Pour l'expérience à blanc, prendre à la place de formaldéhyde 5ml d'eau distillée. Toutes les éprouvettes sont placées pendant 30 min dans un bain marie à l'ébullition.

Toutes les éprouvettes avec leurs contenus sont, ensuite refroidies jusqu'à la température ambiante, le contenu des éprouvettes est transféré dans des fioles jaugées de 250ml et complétées avec de l'eau distillée.

Les solutions sont ensuite analysées par un spectrophotomètre avec une longueur d'onde $\lambda = 560 \text{ nm}$ afin d'avoir la valeur de leurs densités optiques. Enfin on construit la courbe $D=f[c]$ (g/l).

Les prises d'essai contiennent, en g/l du formaldéhyde : 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,0002; 0,0025; 0,003; 0,0035; 0,004; 0,0045; 0,005 (g/l).

II.3.5.2.1.Détermination du formaldéhyde libre sur tissu

Une masse de 0,2 à 0,5g de tissu, est maintenue pendant 20 min à la température ambiante dans une fiole fermée contenant 20 ml d'eau distillée.

Ensuite 1 à 5 ml d'extrait est transversé dans une éprouvette ,ajouter 1 ml de solution à 5% d'acide chromotrope et 5 ml de H_2SO_4 ($d=1,83$) et chauffer à l'ébullition.

L'éprouvette est fermée avec soupape pendant 30 min. Après refroidissement, le contenu de l'éprouvette est transversé dans une fiole jaugée de 250 ml , compléter jusqu'à la jauge avec de l'eau distillée et ensuite déterminer la densité optique.

Parallèlement faire un essai à blanc (sans solutions à analyser), prendre 5ml d'eau distillée, 1ml d'acide chromotrope à 5% et 5ml de H_2SO_4 concentré.

Déterminer la concentration du formaldéhyde d'après la courbe d'étalonnage et calculer sa teneur en % sur tissu d'après la formule:

$$Q_c = \frac{X_c \cdot 250 \cdot 20}{1000n \cdot a} \cdot 100 \quad \text{Où :}$$

- X_c : Concentration du formaldéhyde en (g/l);
- a : Quantité d'extrait prise pour analyse (ml);
- n : Masse de tissu en (gr).

II.3.5.2.2.Détermination de la teneur totale du formaldéhyde sur tissu

Un échantillon de tissu de masse de 0,2 à 0,5g est placé dans une fiole conique de 150 ml et fermée avec un bouchon muni d'un tube de verre d'évacuation.

Parallèlement, déterminer l'humidité du tissu (le calcul se fera sur la masse sèche de l'échantillon). Ensuite verser dans la fiole 50 ml de HCl à 0,1N chauffer à la température de 68°C pendant 45 min dans un bain- marie. Après refroidissement prendre 5 ml d'hydrolysant dans une éprouvette de longueur de 180 mm, ajouter 1 ml d'acide chromotrope à 5% et 5ml de H_2SO_4 concentré et chauffer à l'ébullition l'éprouvette avec soupape dans le bain-marie pendant 30min.

Après refroidissement, le contenu est transversé dans une fiole jaugée de 250ml, diluée jusqu'à la jauge avec de l'eau distillée. Ensuite déterminer la densité optique D par spectrophotomètre avec $\lambda=560\text{nm}$.

En parallèle, faire l'analyse à blanc (où à la place de l'hydrolysât, prendre 5ml de HCl à 0,1N.

La teneur totale est calculée d'après la formule suivante :

$$Q_0 = \frac{X_0 \cdot 250 \cdot 50}{1000n} \cdot 100 \quad \text{Où :}$$

- X_0 : Teneur en g/l à partir de la courbe d'étalonnage ;
- a : Quantité d'hydrolysât prise pour analyse (ml) ;
- n : Masse de l'échantillon en (gr).

PARTIE RESULTATS

ET INTERPRETATIONS

III.1 TENEUR EN FORMALDEHYDE DANS LES PRECONDENSATS

Les résultats du dosage des deux précondensats sont portés sur le tableau III.1

Tableau.III.1-Dosage du formaldéhyde

Précondensat	volume de HCl dépensé pour le titrage, ml			Volume de HCl dépensé pour le titrage à blanc, ml			Teneur en formaldéhyde dans le précondensat, %
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₁	V ₂	V ₃	
Réaknitt BMH	22.5	22.8	22.4	0.8	0.8	0.9	9.32
Fixaprêt CPN	23	24.2	24.3	0.8	0.8	0.9	10.57

Conclusion

Ces résultats montrent que le fixapret CPN est plus riche en formaldéhyde que le réaknitt BMH.

III.2.INFLUENCE DE LA NATURE ET LA CONCENTRATION DU RETICULANT

III.2.1.Influence de la nature et la concentration du réticulant sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'influence de deux réticulants à savoir : le fixapret CPN (firme Allemande BASF) et le Réaknitt BMH (firme Suisse BEZEMA) sur les paramètres suivants :

Résistance à la traction, angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde.

Interprétation des résultats

L'analyse de ces données montre que l'augmentation de la concentration des réticulants provoque une augmentation de la perte de résistance à la traction. (Voir fig. III.1 et fig.III.2)

La perte de résistance est de 16.66% à 52.38% en chaîne et de 10.80% à 45.30% en trame pour le Fixapret CPN pour des concentrations de réticulant allant de 40 à 100g/l. Alors que pour le réticulant Réaknitt BMH, on a une perte de résistance à la traction de 11.90% à 42.85% en chaîne et 7.1 % à 43.60% en trame.

Ceci peut être expliqué par la formation de groupements méthylolés entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements réactifs du réticulant, d'une part, et par la polycondensation des produits de bas poids moléculaires, avec formation d'une résine synthétique de haut poids moléculaires sur la fibre d'autre part. Les deux types de réactions se produisent fréquemment ensemble et

conduisent à une diminution de l'extensibilité de la fibre plus ou moins fortement, ce qui mène à une diminution plus ou moins prononcée des propriétés dynamométriques des tissus et aussi une éventuelle hydrolyse de la cellulose provoquée par l'agent acide.

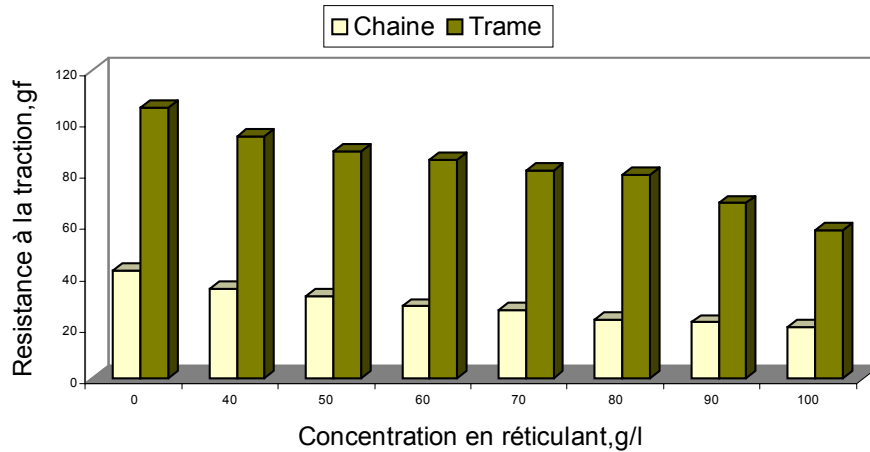


Fig.III.1-Résistance à la traction en fonction de la concentration en réticulant Fixapret CPN

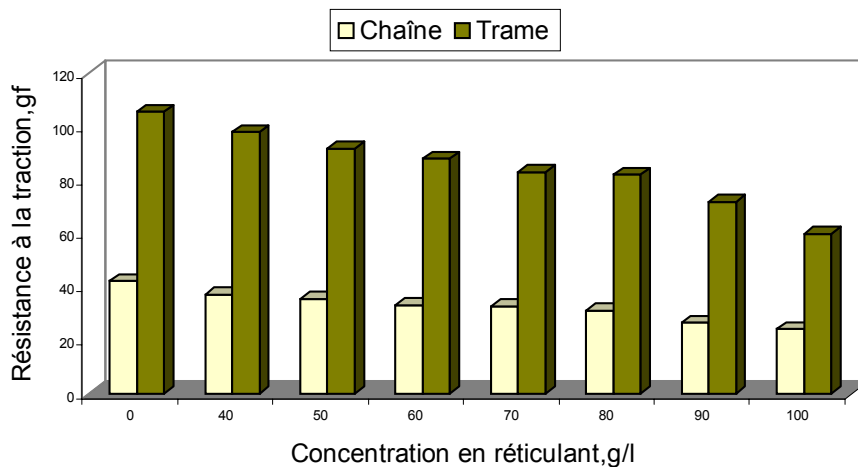


Fig.III.2-Résistance à la traction en fonction de la concentration en réticulant du Réaknitt BMH

L'angle d'infroissabilité augmente au fur et à mesure que la concentration du réticulant augmente. (Voir fig.III.3. et fig.III.4.)

L'angle d'infroissabilité varie entre 49.62% et 77.22% en chaîne et entre 52.12% et 80.55% en trame pour le fixapret CPN, alors que pour le réaknitt BMH, varie entre 42% et 77.77% en chaîne et 45% à 80.55% en trame pour des concentrations des réticulants allant de 40 à 100g/l.

L'augmentation des angles d'infroissabilité est due à la diminution du taux de groupements hydroxyles hydrophiles libre de la cellulose responsables de cet inconvénient (froissabilité), par la formation de groupements méhylolés.

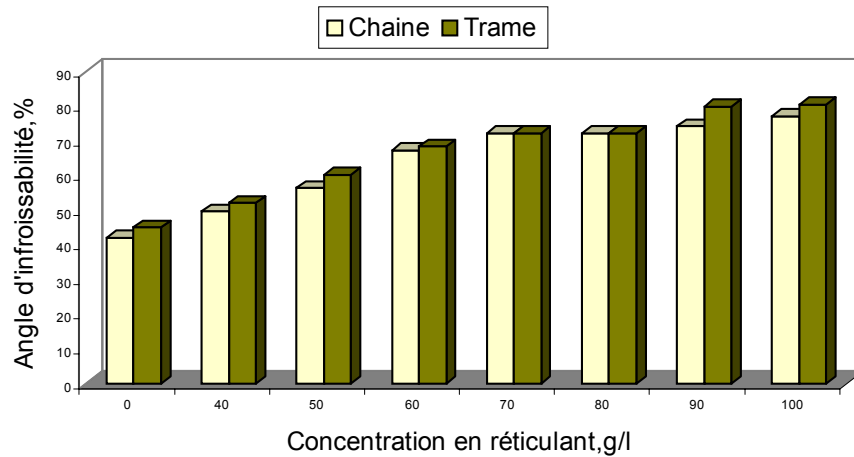


Fig.III.3-Angle d'infroissabilité en fonction de la concentration en réticulant Fixaprêt CPN

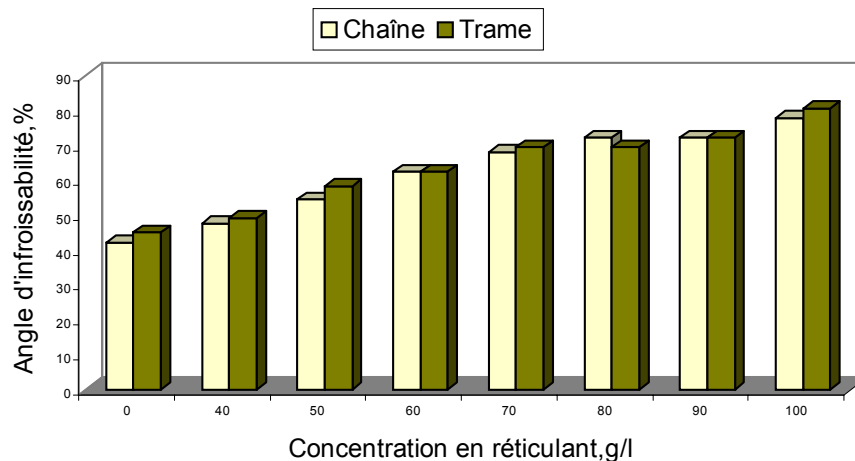


fig.III.4- Angle d'infroissabilité en fonction de la concentration du réticulant Réaknitt BMH

La teneur en formaldéhyde augmente avec l'augmentation de la concentration du réticulant. (Voir fig.III.5 et fig.III.6.).

La teneur en formaldéhyde varie entre 182.4ppm et 438.64ppm pour le Fixaprêt CPN et entre 158.4ppm et 418.4ppm pour le Réaknitt BMH.

L'élévation de la teneur en formaldéhyde avec l'élévation de la concentration du réticulant est dû à l'augmentation du taux de réticulant fixé sur la cellulose et cela par :

- la polycondensation des produits par la formation d'une résine à la surface de la fibre.
- réaction avec les groupements hydroxyles de la cellulose (formation de groupements méthylolés).
- réticulation transversale des molécules de cellulose par des ponts méthyloles –éther à cause du formaldéhyde libre contenu dans les solutions.
- il peut en outre se produire une liaison unilatérale des dérivés méthylolés avec les groupements OH de la cellulose.
- l'apparition de groupements NH libres aboutit également à une propre réticulation de l'agent réticulant qui peut être lié chimiquement à la fibre de cellulose.

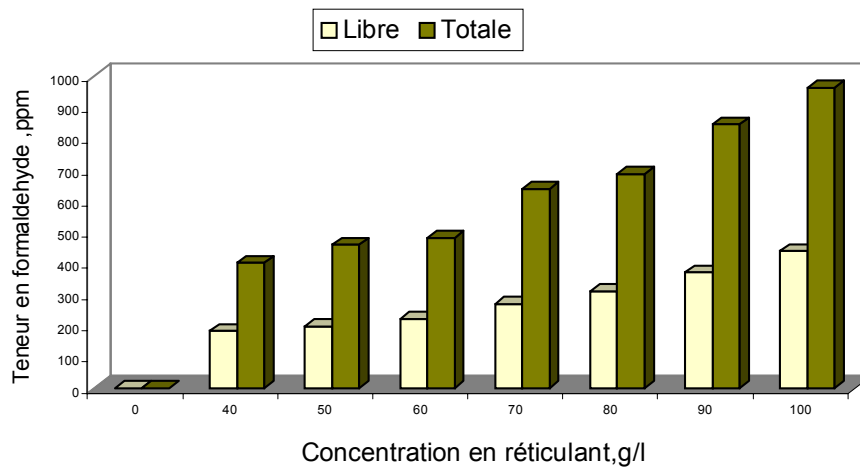


Fig.III.5-Teneur en formaldéhyde en fonction de la concentration en réticulant du Fixaprêt CPN

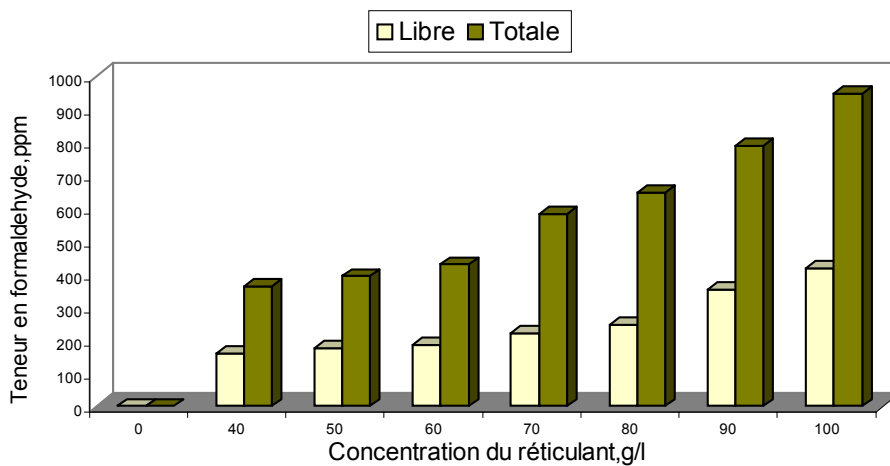


Fig.III.6-Teneur en formaldéhyde en fonction de la concentration du réticulant du Réaknitt BMH

En tenant compte des résultats obtenus (perte de résistance, teneur en formaldéhyde et l'angle d'infroissabilité), nous avons opté pour une valeurs de 70 g/l pour le Fixaprêt CPN et 80g/l pour le Réaknitt BMH.

Les valeurs optimales pour les paramètres contrôlés sont présentées sur le tableau (III.2).

Tab.III.2-Tableau les valeurs optimales pour les deux réticulants.

Réticulant	Teneur en formaldéhyde, ppm		Résistance à la traction, gf		Allongement, %		Angle d'infroissabilité, %	
	Libre	Totale	Chaîne	Trame	Chaîne	Trame	Chaîne	Trame
Fixaprêt CPN	269.04	638.56	26.5	81	5.75	12.50	72.22	72.22
RéaknittBMH	245.76	645.7	31	82	6.80	12.50	72.22	72.22

III.3.INFLUENCE DU TEMPS DE THERMOFIXATION

Pour l'étude de ce paramètre, on a utilisé cinq durée de thermofixation : 0, 3, 5, 7 et 9min et on a analysé leurs influences sur la teneur en formaldéhyde, la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité pour une concentration de réticulant 70 g/l pour le fixaprêt CPN et 80g/l pour le réaknitt BMH.

En augmentant la durée de thermofixation, on a observé une baisse de la teneur en formaldéhyde libre et totale. Cette baisse est d'autant plus prononcée pour le Fixaprêt CPN par rapport au Réaknitt BMH. (Voir fig.III.7 et fig.III.8)

On a une diminution de 64.90%de formaldéhyde libre et de 53.73% de formaldéhyde totale pour le Fixaprêt CPN, alors que pour le Réaknitt BMH, on a une diminution de 66.02%de formaldéhyde libre et 51.79% pour le formaldéhyde totale pour des durée de thermofixation allant de 0 à 9 min.

La diminution du taux de formaldéhyde contenue dans les tissus est dû à l'évaporation du formaldéhyde des tissus (sous l'action de la température, il y a rupture au niveau des liaisons dans la structure du réticulant et au niveau de la liaison formaldéhyde cellulose «ponts méthylolés» ce qui mène au dégagement du formaldéhyde dans l'air.

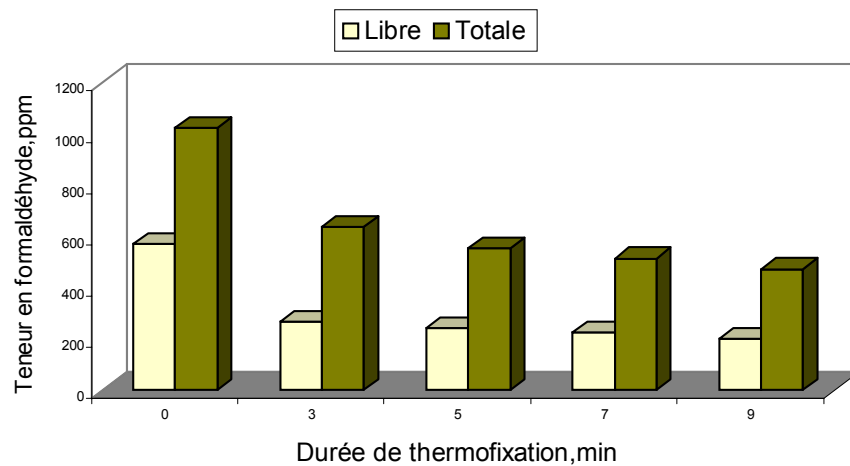


Fig.III.7-Influence de la durée de thermofixation sur la teneur en formaldéhyde (Fixaprêt CPN)

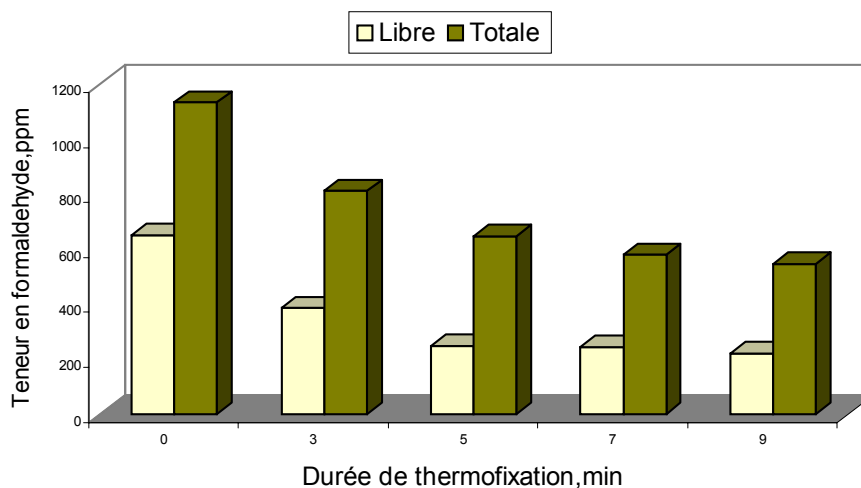


Fig.III.8-Influence de la durée de thermofixation sur la teneur en formaldéhyde (Réaknitt BMH)

L'élévation de la durée de thermofixation a influé négativement sur la résistance à la traction.(voir fig.III.9 et fig.III.10)

Le taux de diminution de la résistance est de 18,35% à 55,19% en chaîne et 11,97% à 36,03% en trame pour le fixaprêt CPN tandis que pour le réaknitt BMH est de 13,09% à 45,23% en chaîne et 12,13% à 30,80% en trame pour un temps de thermofixation de 0 à 9 min.

Ceci peut être dû à l'affaiblissement de la fibre (action de la température sur la macromolécule de la cellulose) et aussi une hydrolyse partielle de la cellulose sous l'effet de l'augmentation de la concentration d'acide dans la fibre par l'augmentation de la durée de séjour à une température élevée.

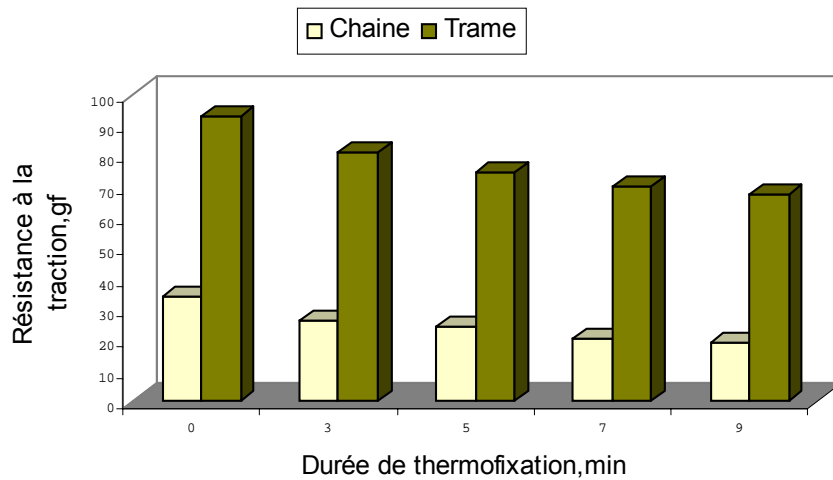


Fig.III.9-Résistance à la traction en fonction de la durée de thermofixation(Fixapret CPN)

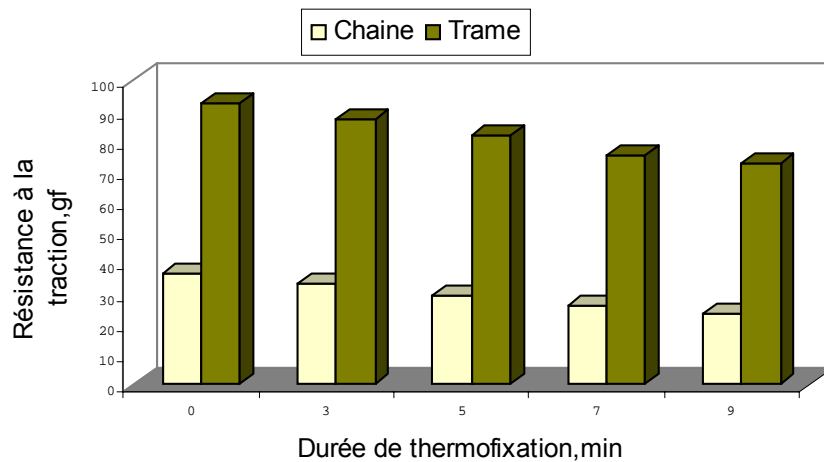


Fig.III.10-Résistance à la traction en fonction de la durée de thermofixation (Réaknitt BMH)

L'angle d'infroissabilité a diminué avec l'augmentation de la durée de thermofixation. Sans thermofixation l'angle d'infroissabilité a baissé de 26,30% en chaîne et de 24,16% en trame pour le fixapret CPN et de 29,07% en chaîne et 21,12% en trame pour le réaknitt BMH.(voir les figures fig.III.11 et fig.III.12).

Pour une durée de 3 min, l'angle d'infroissabilité est de 72,22% en chaîne et en trame pour le fixapret CPN, au-delà de cette durée l'angle d'infroissabilité a diminué par contre pour le réaknitt BMH le meilleur angle est obtenu à une durée de 5min, au delà de cette durée l'angle d'infroissabilité a diminué.

Ceci peut être expliqué par la diminution du taux de formaldéhyde dans les tissus (rupture des ponts méthylolés responsable de la diminution du froissement des tissus).

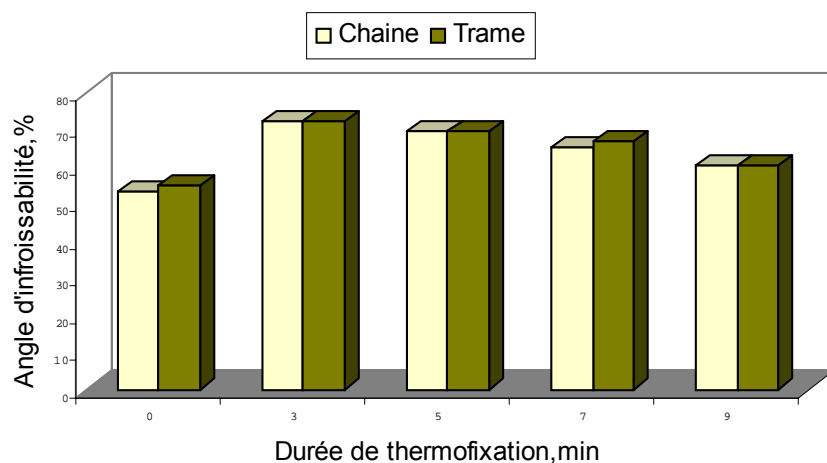


Fig.III.11-Angle d'infroissabilité en fonction de la durée de thermofixation(Fixaprêt CPN)

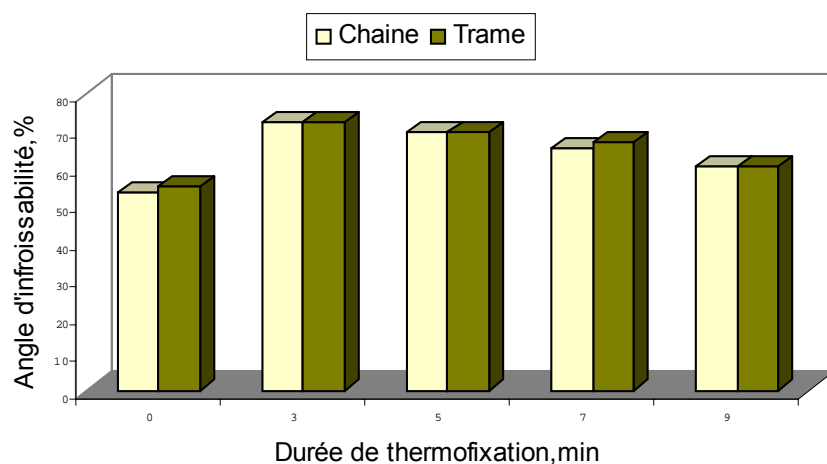
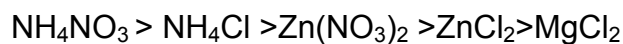


Fig.III.12-Angle d'infroissabilité en fonction de la durée de thermofixation(Fixaprêt CPN)

III.4.INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES CATALYSEURS SUR LA RESISTANCE A LA TRACTION, L'ANGLE D'INFROISSABILITE ET LA TENEUR EN FORMALDEHYDE

Dans cette partie de l'étude, on a utilisé cinq catalyseurs acides qui sont classés suivant l'acidité descendante suivante :



Les résultants obtenus sont portés sur les figures de III.13 à III.24 .

D'après les résultats obtenus, on a remarqué une diminution de la résistance à la traction avec l'augmentation de la concentration de chaque catalyseur. Cette diminution est de plus en plus prononcée que l'acidité du catalyseur augmente. (voir les figures de III.12 à fig.III.15).

La diminution de la résistance à la traction avec l'augmentation de la concentration et l'acidité des catalyseurs peut être expliqué comme suite :

Le milieu acide peut agir négativement sur la cellulose en provoquant l'hydrolyse partielle de la cellulose, d'où diminution du degré de polymérisation qui mène à une diminution de la résistance.

Concernant l'allongement, on a enregistré une faible diminution de l'allongement avec l'augmentation de la concentration et l'acidité des catalyseurs.

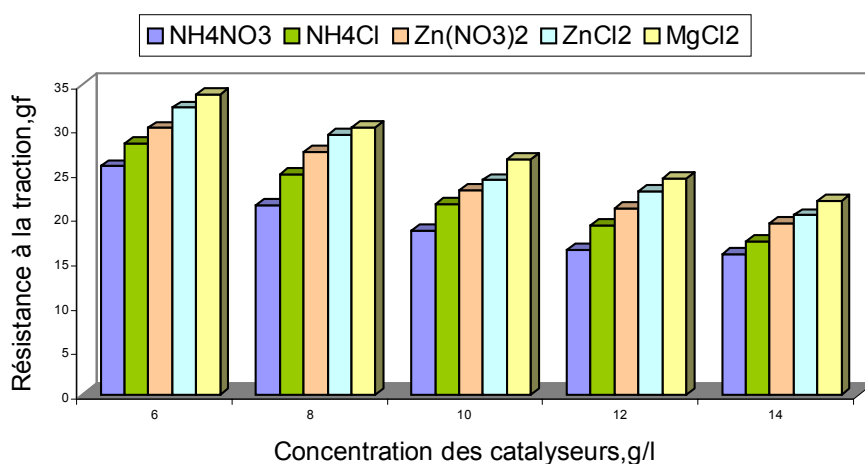


Fig.III.13-Résistance à la traction en chaîne en fonction de la concentration des catalyseurs (Fixapret CPN)

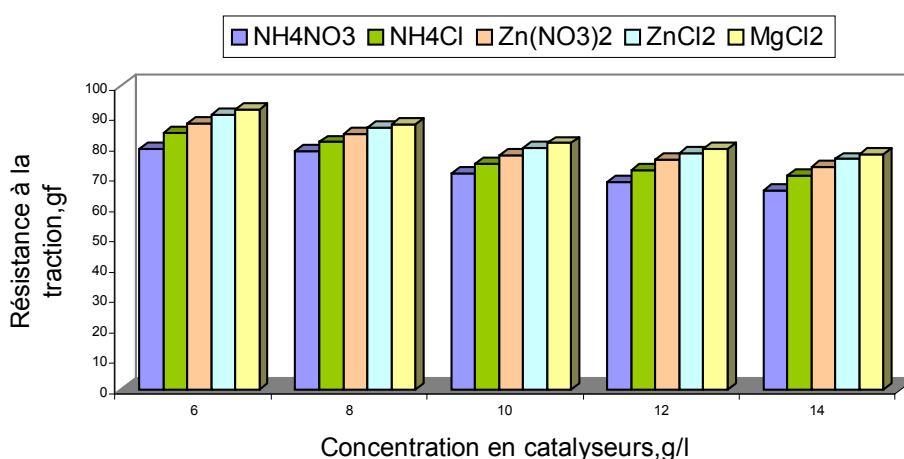


Fig.III.14-Résistance à la traction en trame en fonction de la concentration en catalyseurs (Fixapret CPN)

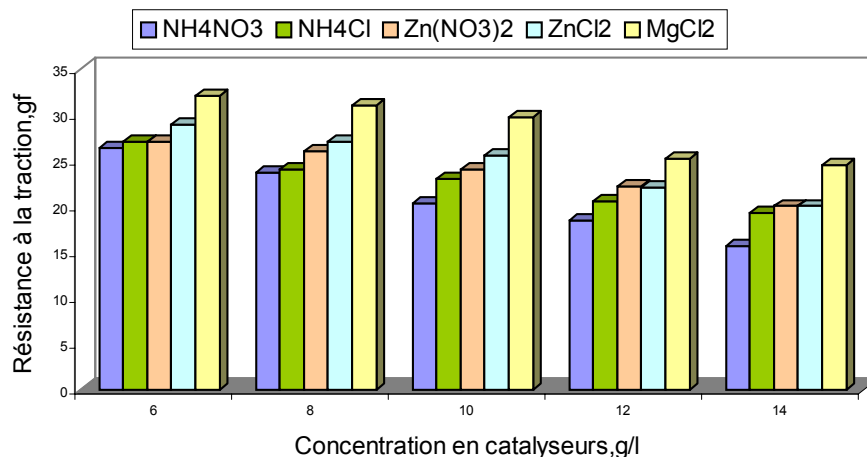


Fig.III.15-Résistance à la traction en chaîne fonction de la concentration en catalyseurs (Réaknitt BMH)

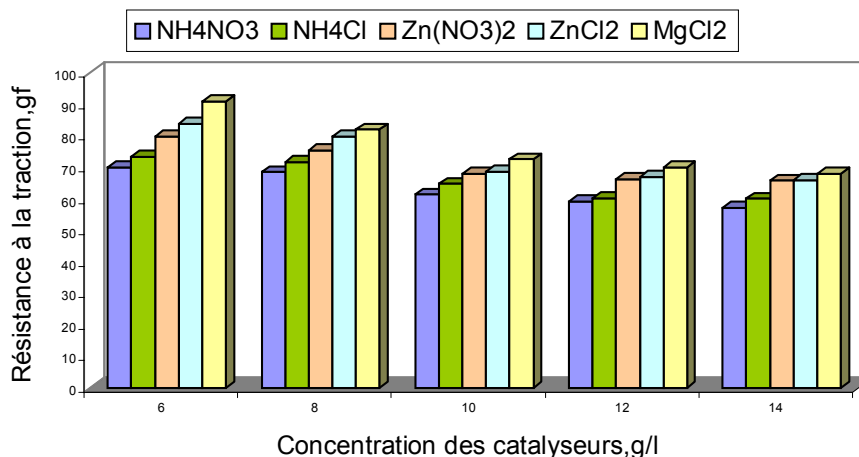


Fig.III.16-Résistance à la traction en trame en fonction de la concentration des catalyseurs (Réaknitt BMH)

L'angle d'infroissabilité a évolué différemment suivant l'acidité et la concentration des catalyseurs. (Voir les figures de fig.III.17 à fig.III.20)

Pour le fixapret CPN le meilleur angle d'infroissabilité est obtenu à 8g/l avec NH₄NO₃, NH₄Cl et Zn(NO₃)₂ et à 10g/l avec MgCl₂ et ZnCl₂, au delà et en bas de ces valeurs l'angle d'infroissabilité diminue.

Tandis que pour le réaknitt BMH, le meilleur angle d'infroissabilité est obtenu à 8g/l avec NH₄NO₃ ET NH₄Cl, à 10g/l avec Zn(NO₃)₂ et ZnCl₂ et à 12g/l avec MgCl₂ au delà et en bas de ces valeurs l'angle d'infroissabilité diminue.

Ce phénomène peut être expliqué comme suit :

- la décomposition catalytique du dérivé N-méthylolé (réticulant) en ses constituants de base en présence d'acides et les constantes de vitesse sont

de décomposition sont directement proportionnelles à la quantité d'acides ajoutées [4].

- le milieu aqueux et la présence d'un excès d'acide, les dérivés N-méthylolés (réticulants) sont scindés, non seulement sur la liaison C-O, mais aussi sur la liaison N-C. Il se forme en l'occurrence, en plus du formaldéhyde, les dérivés de base contenant des groupes NH [3] [15] [16].

A de faibles concentrations de catalyseurs, la réaction cellulose réticulant ne peut être réalisée.

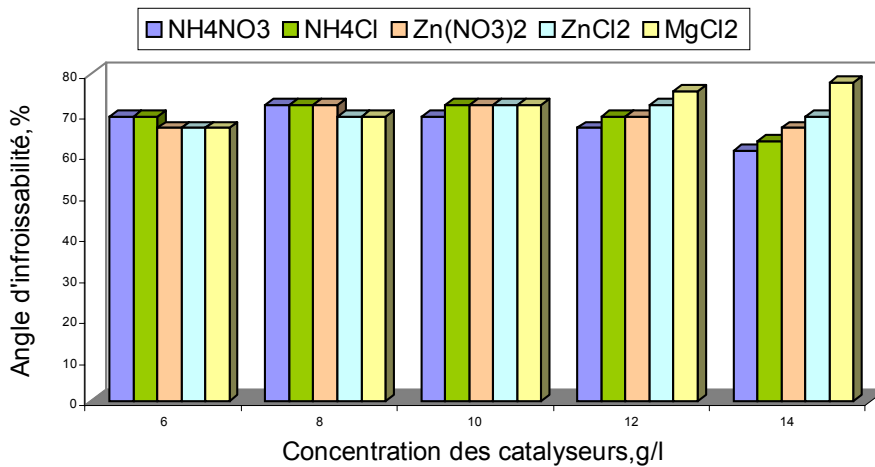


Fig.III.17-Angle d'infroissabilité en chaîne en fonction de la concentration des catalyseurs(Fixaprêt CPN)

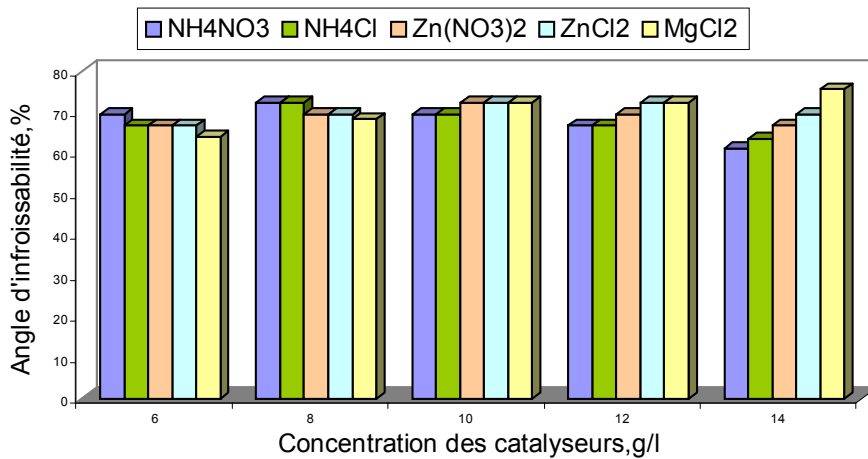


Fig.III.18-Angle d'infroissabilité en trame en fonction de la concentration des catalyseurs(Fixaprêt CPN)

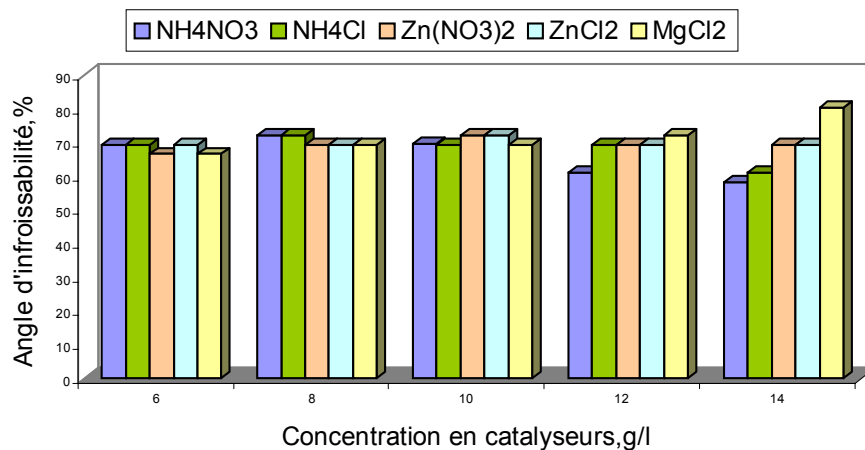


Fig.III.19-Angle d'infroissabilité en trame en fonction de la concentration en catalyseurs(RéaknittBMH)

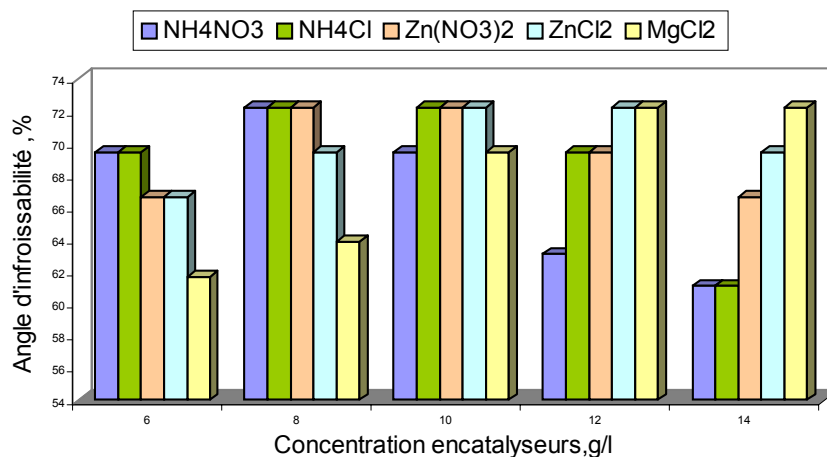


Fig.III.20-Angle d'infroissabilité en chaîne en fonction de la concentration en catalyseurs(Réaknitt BMH)

La teneur en formaldéhyde libre et totale augmente avec l'augmentation de la concentration et l'acidité des catalyseurs. (Voir les figures de fig.III.21 à fig.III.24)

Ce phénomène peut être expliqué par le risque de réticulation des dérivés N-méthylolés avec eux même dans le bain avant d'être effectivement appliqués, par l'acidification de plus en plus poussée des bains d'apprêt.

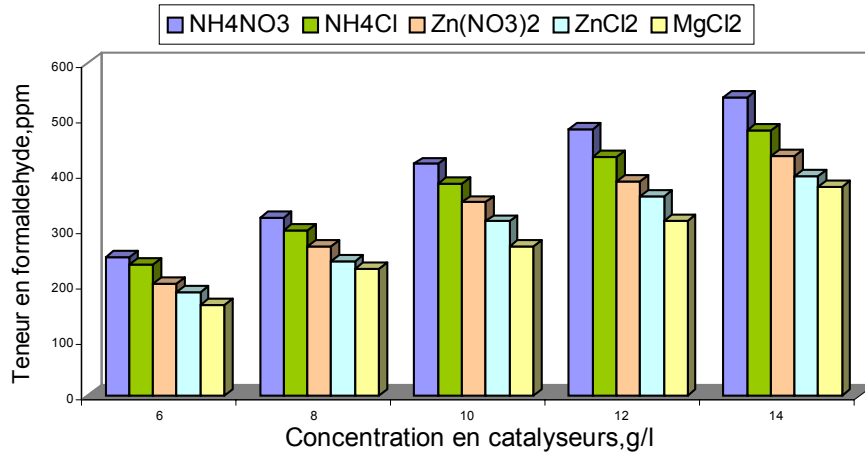


Fig.III.21-Teneur en formaldéhyde libre en fonction de la concentration en catalyseurs(Fixaprêt CPN)

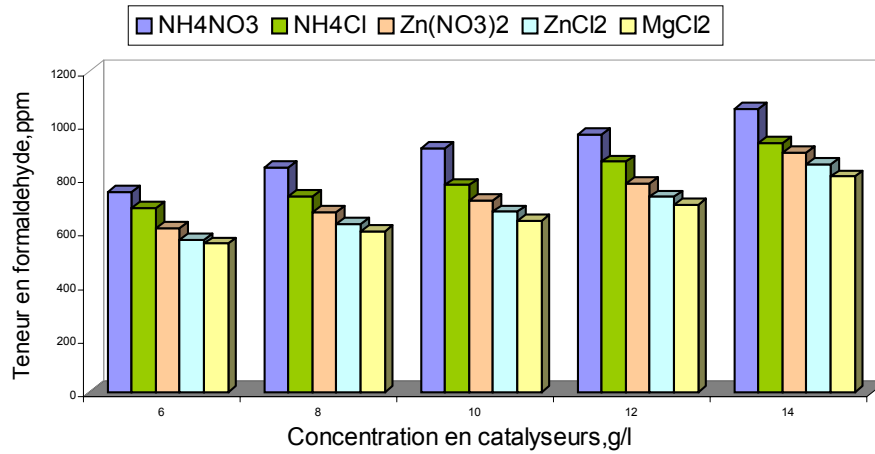


Fig.III.22-Teneur en formaldéhyde totale en fonction de la concentration en catalyseurs(Fixaprêt CPN)

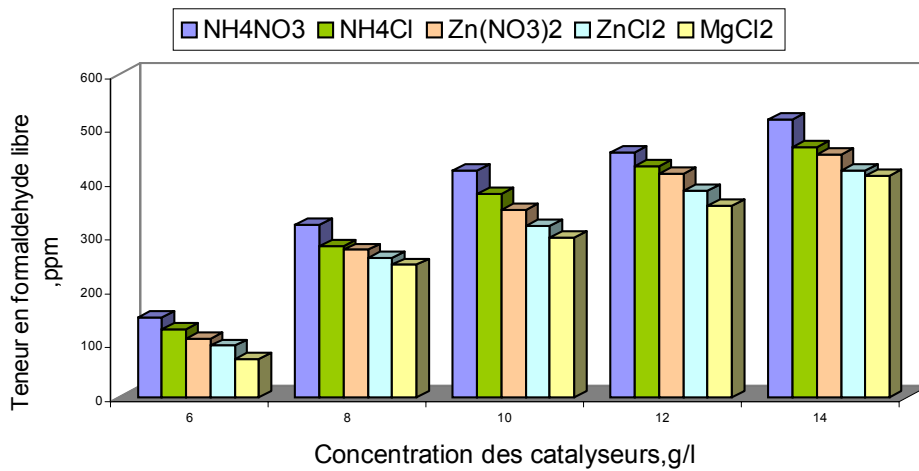


Fig.III.23-Teneur en formaldéhyde libre en fonction de la concentration des catalyseurs (Réaknitt BMH)

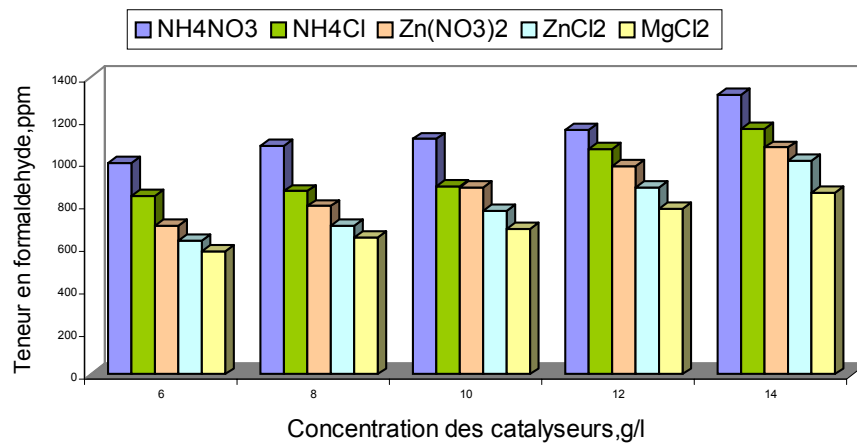


Fig.III.24-Teneur en formaldéhyde totale en fonction de la concentration des catalyseurs(Réaknitt BMH)

III.5.STABILITE A L'HYDROLYSE

Dans cette partie, on a analysé la stabilité à l'hydrolyse des réticulants Réaknitt BMH et Fixaprêt CPN (dérivés N-méthylolés) par des lavages successifs à différentes températures.

Le lavage est effectué par une solution faiblement alcaline à une température de 40°C, 60°C et 90°C en répétant le lavage 10 fois.

L'analyse des résultats montre que l'angle d'infroissabilité diminue après chaque cycle de lavage pour les deux réticulants et à différentes concentrations. Plus la température de lavage augmente, plus on a une diminution de l'angle d'infroissabilité.(voir les figures de fig.III.25 à fig.III.36)

Etant donné que l'angle d'infroissabilité du tissu blanchi est de 42% dans le sens chaîne et 45% dans le sens trame, nous constatons que l'hydrolyse complète du fixaprêt CPN est atteinte au 5^{ème} lavage pour une concentration de 70g/l du réticulant à une température de 40et 60°C et au 4^{ème} lavage pour une même concentration du réticulant à 90°C.

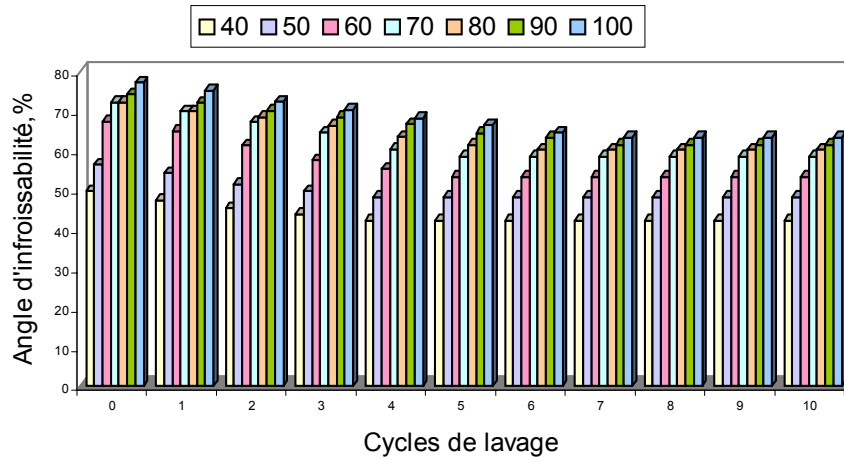


Fig.III.25-Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Fixaprêt CPN)

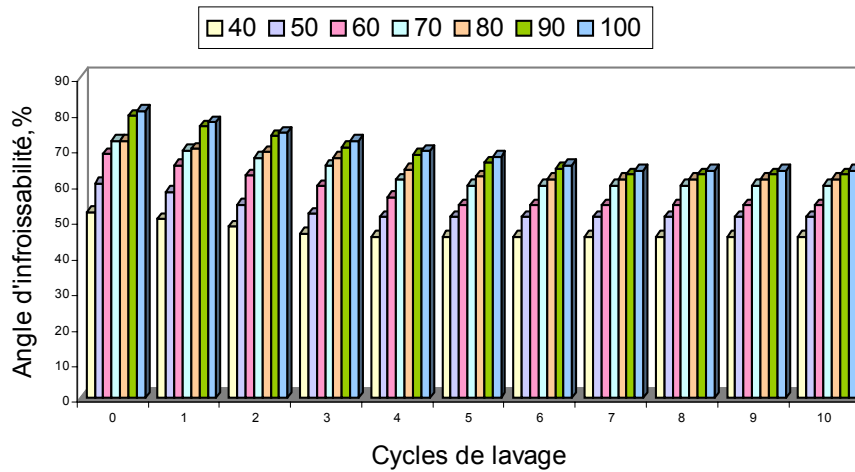


Fig.III.26-Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en trame(Fixaprêt CPN)

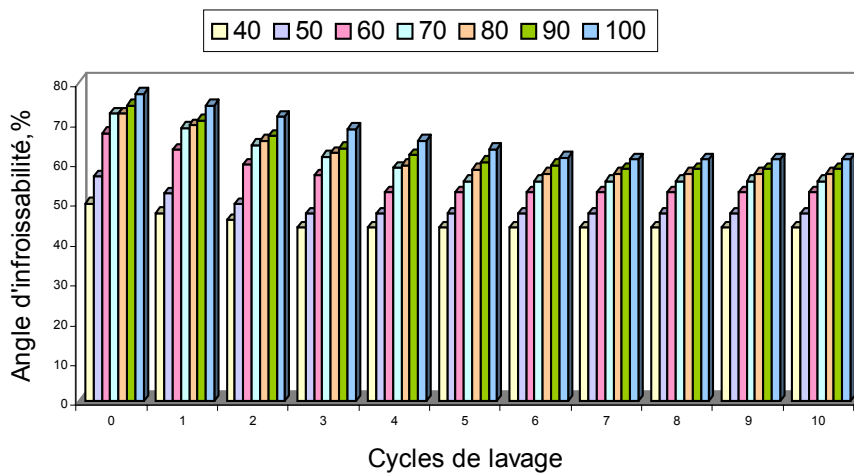


Fig.III.27-Influence du lavage à 60°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Fixaprêt CPN)

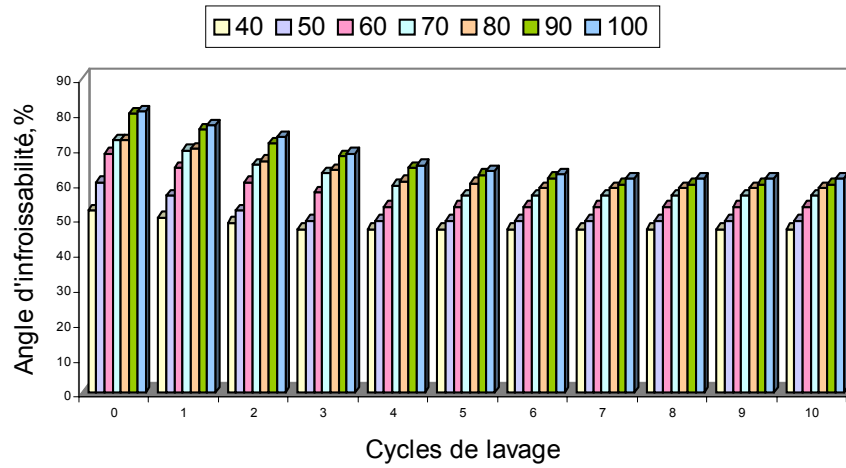


Fig.III.28-Influence du lavage à 60°C sur l'angle d'infroissabilité en trame(Fixaprêt CPN)

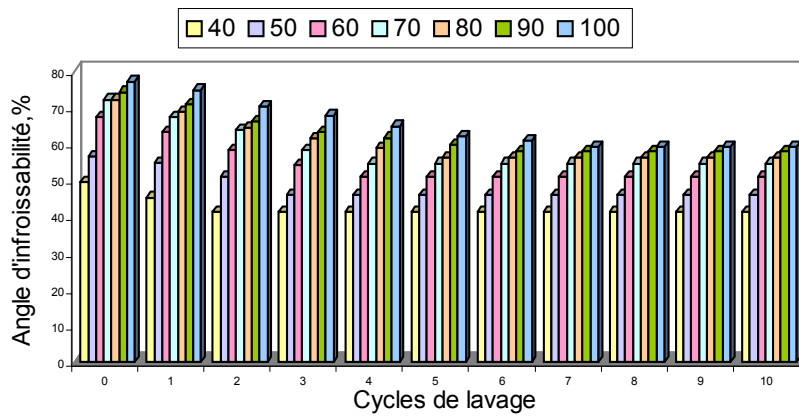


Fig.III.29-Influence du lavage à 90°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Fixaprêt CPN)

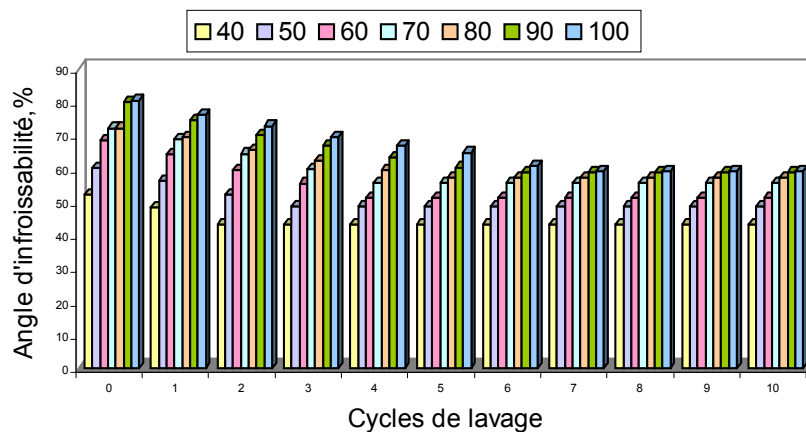


Fig.III.30-Influence du lavage à 90°C sur l'angle d'infroissabilité en trame(Fixaprêt CPN)

Tandis que pour le Réaknitt BMH, l'hydrolyse complète du réticulant est atteinte au 6^{ème} lavage pour une concentration de 80g/l du réticulant à une température de lavage de 40 et 60°C et au 5^{ème} lavage pour une même concentration à 90°C. On a pu constater aussi que la concentration des réticulants influe sur la stabilité à l'hydrolyse, plus la concentration du réticulant augmente, plus la stabilité à l'hydrolyse augmente.

La décomposition des dérivés N-méthylolés en ses constituants de base est accélérée catalytiquement non seulement par des acides mais aussi par des bases. La décomposition en présence d'alcali se déroule beaucoup plus rapidement qu'en présence d'une quantité d'acide équivalente. Les constantes de vitesse sont directement proportionnelles à la quantité d'alcali ajoutée [4].

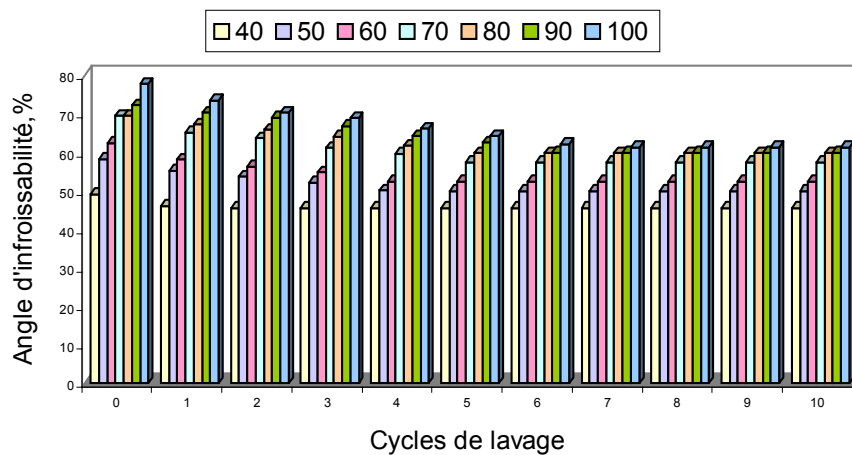


Fig.III.31-Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en trame(Réaknitt BMH)

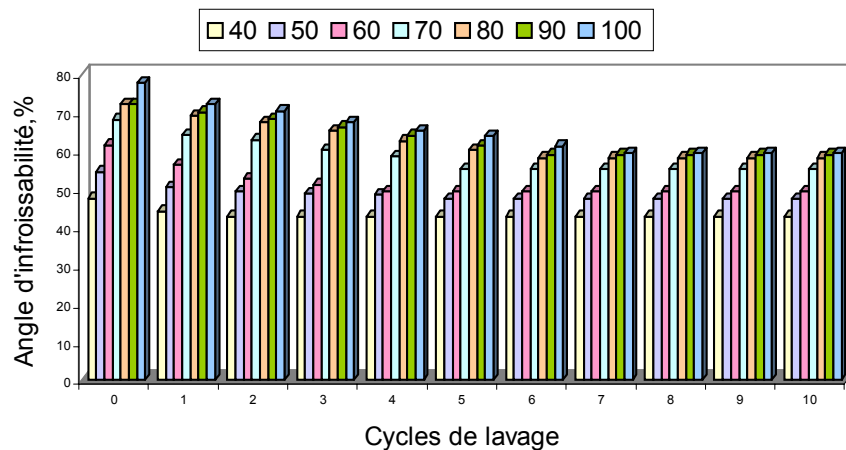


Fig.III.32-Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Réaknitt BMH)

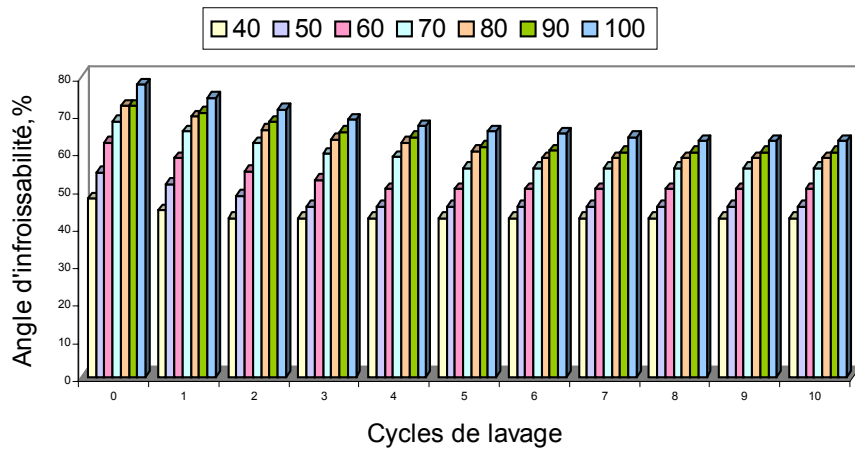


Fig.III.33-Influence du lavage à 60°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Réaknitt BMH)

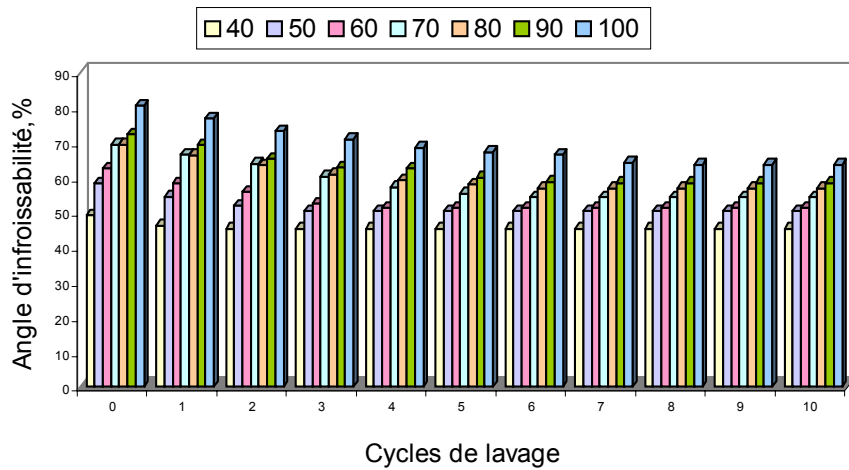


Fig.III.34-Influence du lavage à 60°C sur l'angle d'infroissabilité en trame(RéaknittBMH)

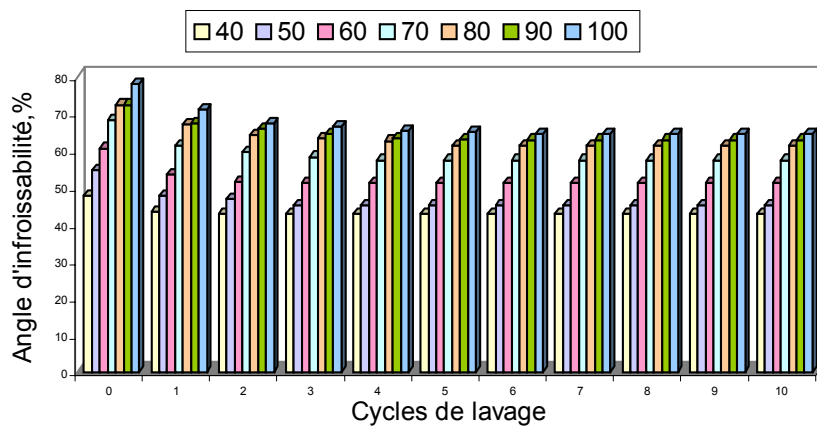


Fig.III.35-Influence du lavage à 90°C sur l'angle d'infroissabilité en chaîne(Réaknitt BMH)

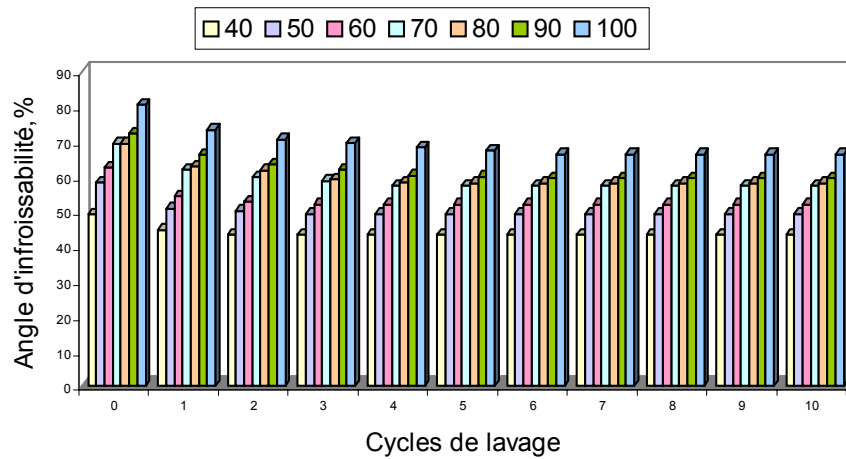


Fig.III.36-Influence du lavage à 90°C sur l'angle d'infroissabilité en trame (Réaknitt BMH)

On a constaté avec chaque cycle de lavage, une diminution de la teneur en formaldéhyde libre et totale et cela peut être expliqué par l'hydrolyse des dérivés N-méthylolés sous l'influence du milieu alcalin et la température. (voir les figures de fig.III.37 à fig.III.40)

Après l'hydrolyse complète des réticulants, les tissus n'ont pas repris leurs valeurs initiales de la résistance à la traction. Cette perte de résistance peut être expliquée par l'hydrolyse partielle de la cellulose sous l'influence des produits chimiques utilisés au cours de l'apprêtage.

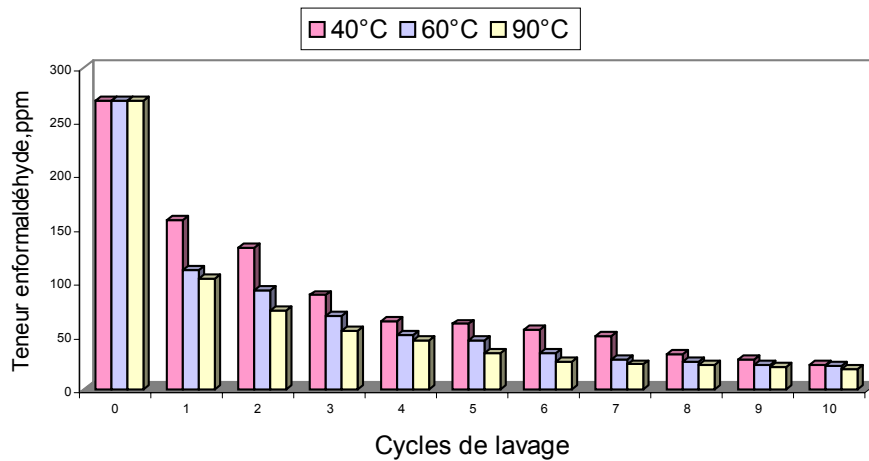


Fig.III.37-Influence du lavage sur la teneur en formaldéhyde libre(Fixaprêt CPN)

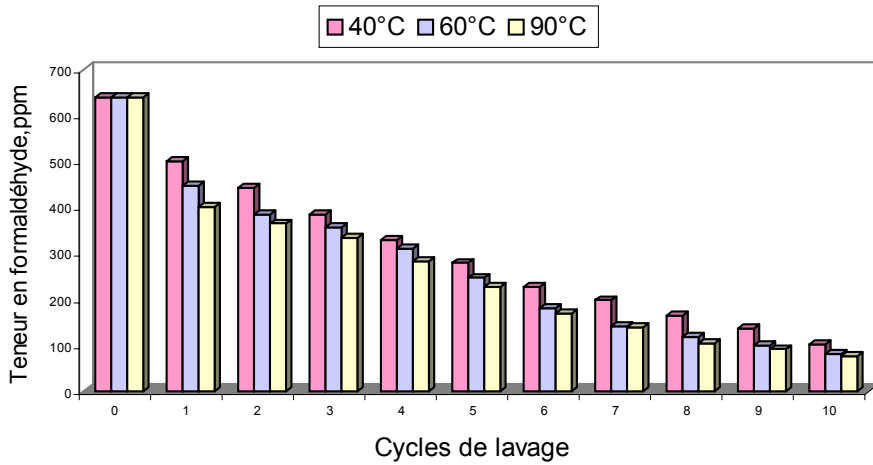


Fig.III.38-Influence du lavage sur la teneur en formaldéhyde totale (Fixaprêt CPN)

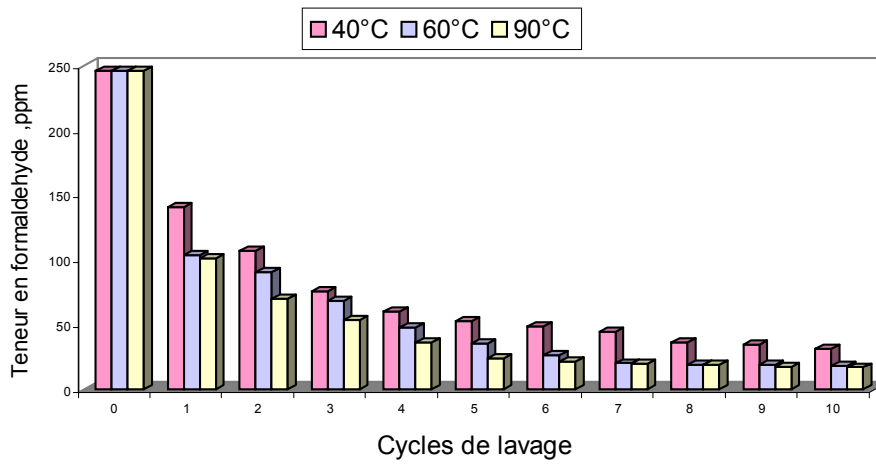


Fig.III.39-Influence du lavage sur la teneur en formaldéhyde libre (Réaknitt BMH)

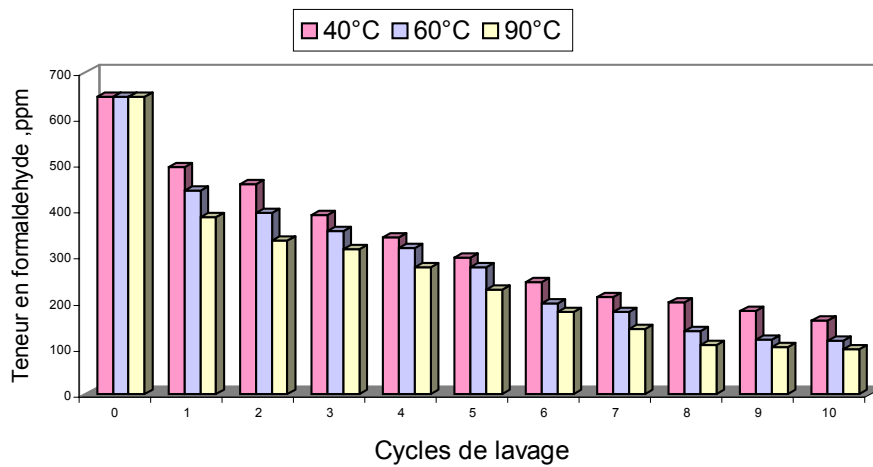


Fig.III.40-Influence du lavage sur la teneur en formaldéhyde totale (Reaknitt BMH)

III.6. ADDITION DES ADDITIFS

Dans cette partie du travail, on a utilisé deux composés à savoir l'éthylène glycol et l'urée à des concentrations de 5, 10, 15, 20 et 25g/l.

Ces deux composés ont été incorporés directement dans la solution d'apprêtage. Les résultats obtenus sont portés sur les figures de fig.III.41 à fig.III.51 et les tableaux (annexe).

III.6.1. Addition de l'éthylène glycol

L'addition de l'éthylène glycol au bain d'apprêt a amélioré les propriétés dynamométriques des tissus et cela pour les deux réticulants (voir les figures de fig.III.41 à fig.III.46).

La teneur en formaldéhyde libre et totale a également baissé.

L'addition de l'éthylène glycol a influé négativement sur l'angle d'infroissabilité, on a remarqué une diminution de l'angle d'infroissabilité au fur et à mesure que la concentration de l'éthylène glycol augmente.

Ces changements dans les propriétés des tissus peuvent être expliqués comme suit : L'éthylène glycol réagit avec les groupements OH de la cellulose en espaçant par la suite les ponts méthylolés formés entre la cellulose et le réticulant ceci mène donc à ce que le nombre de ponts méthylolés sera moindre d'où :

- l'élasticité du tissu est améliorée conduisant à une amélioration de sa résistance à la traction.
- Etant donné que le nombre de ponts méthylolés formés est moindre le taux de formaldéhyde libre et total a diminué par la suite.

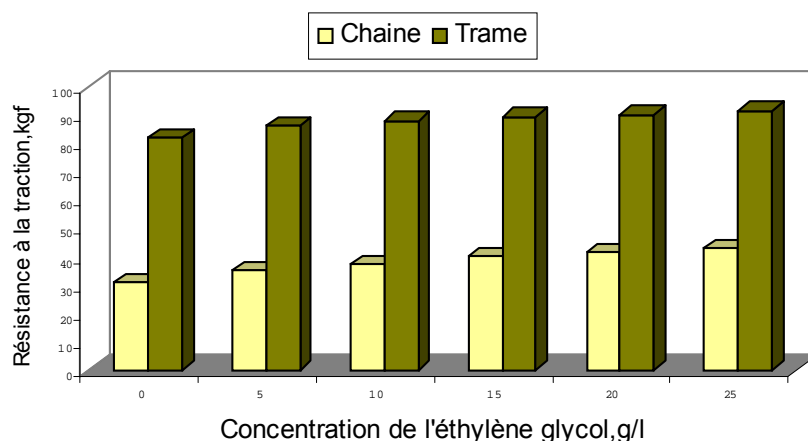


Fig.III.41-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur la résistance à la traction(Réaknitt BMH)

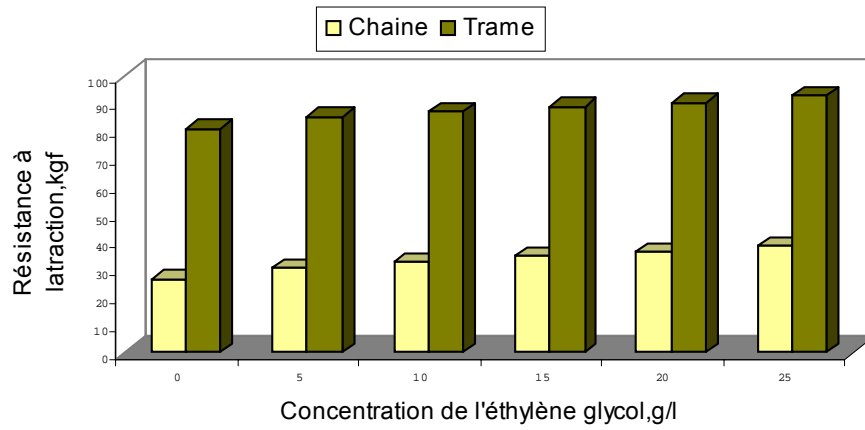


Fig.III.42-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur la résistance à la traction(fixaprêt CPN)

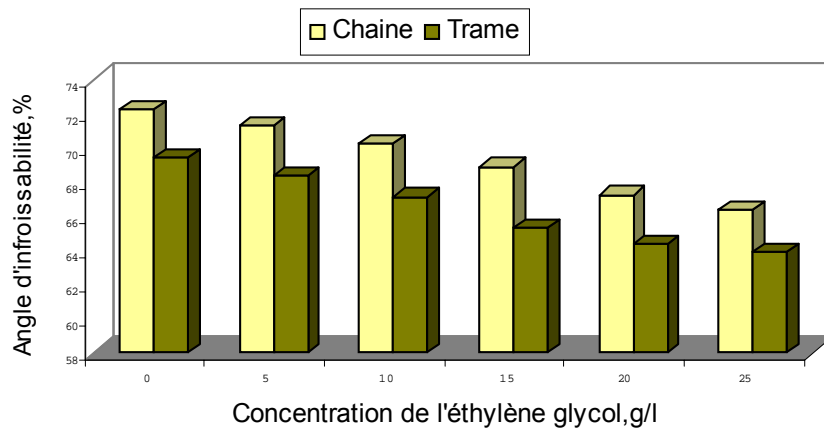


Fig.III.43-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur l'angle d'infroissabilité(Réaknitt BMH)

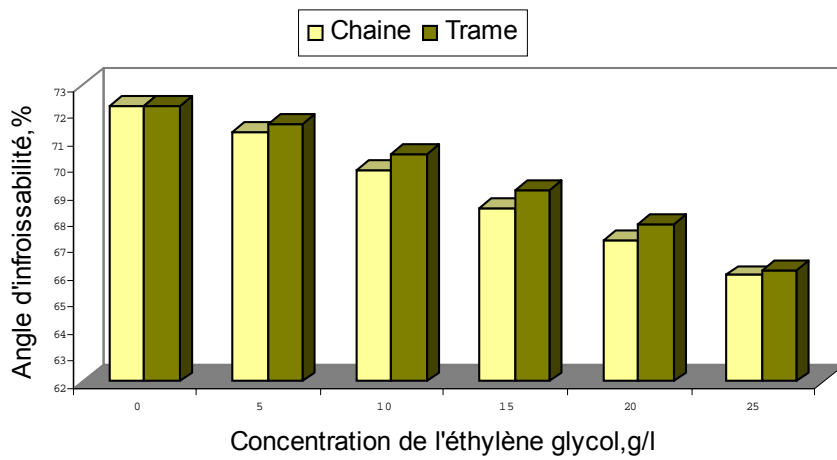


Fig.III.44-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur l'angle d'infroissabilité(Fixaprêt CPN)

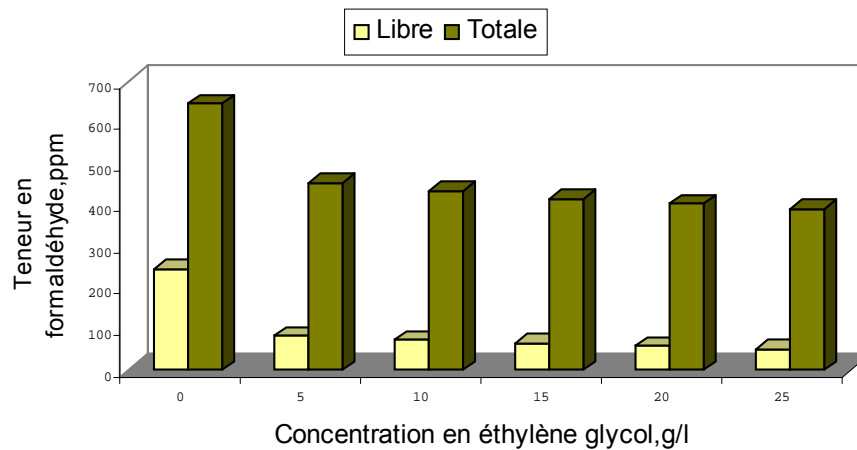


Fig.III.45-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

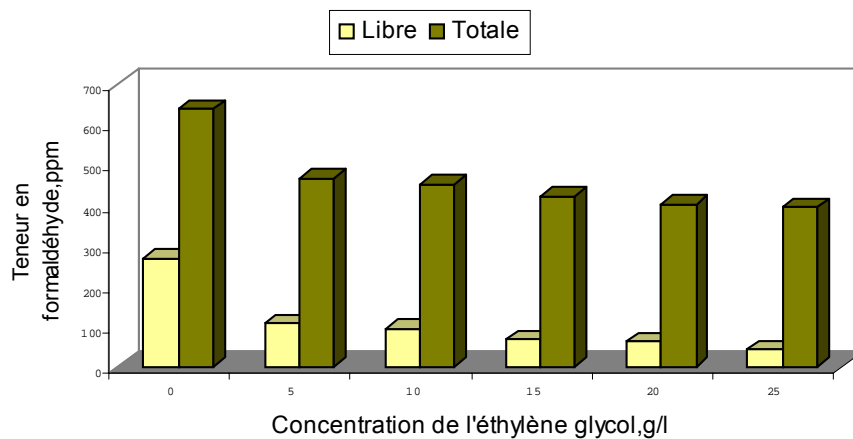


Fig.III.46-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

III.6.2.Addition de l'urée

L'addition de l'urée au bain d'apprêt a amélioré les propriétés dynamométriques de l'article et a engendré une baisse de la teneur en formaldéhyde libre et totale et de l'angle d'infroissabilité.(voir les figures de fig.III.47 à fig.III.52)

Ces changements dans les propriétés de l'article peuvent expliqué comme suit :

- l'urée additionnée au bain d'apprêt retient le formaldéhyde et l'empêche de se dégager du tissu

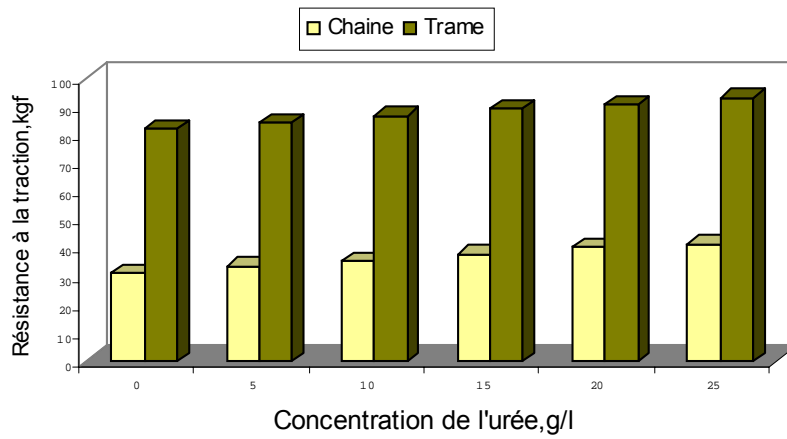


Fig.III.47-Influence de l'addition de l'urée sur la résistance à la traction (Réaknitt BMH)

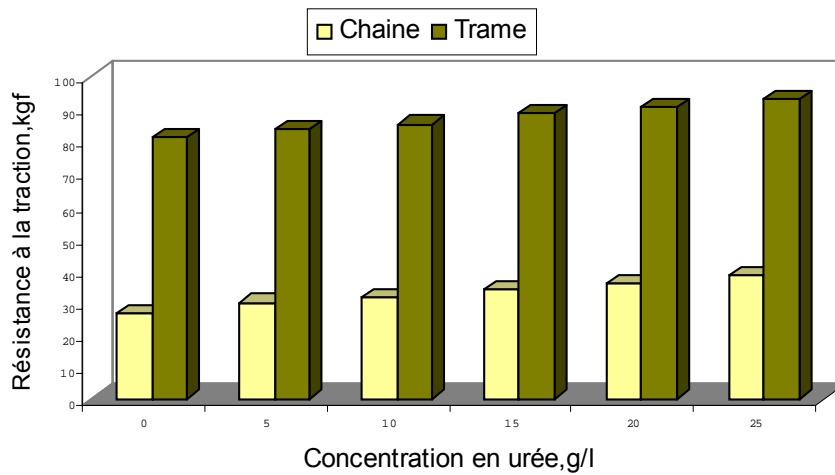


Fig.III.48-Influence de l'addition de l'urée sur la résistance à la traction (Fixaprêt CPN)

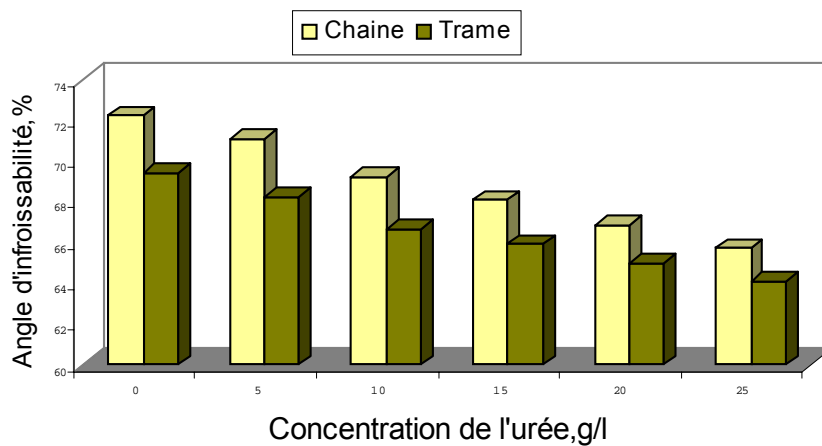


Fig.III.49-Influence de l'addition de l'urée sur l'angle d'infroissabilité (Réaknitt BMH)

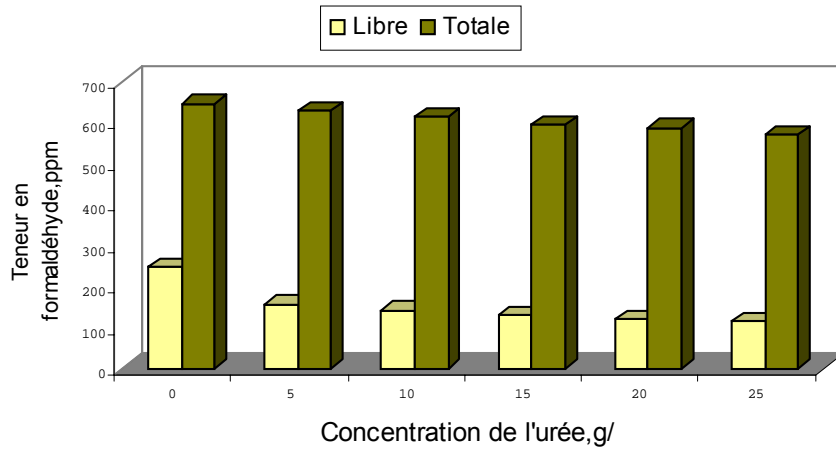


Fig.III.50-Influence de l'addition l'urée sur la teneur en formaldéhyde (Réaknitt BMH)

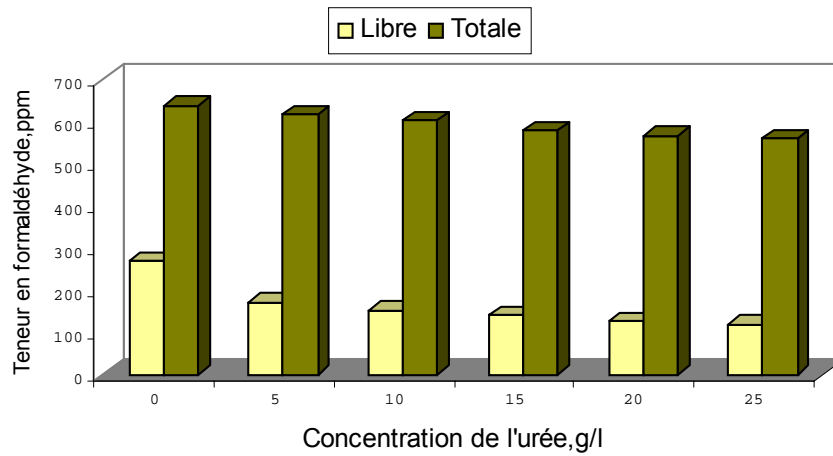


Fig.III.51-Influence de l'addition de l'urée sur la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

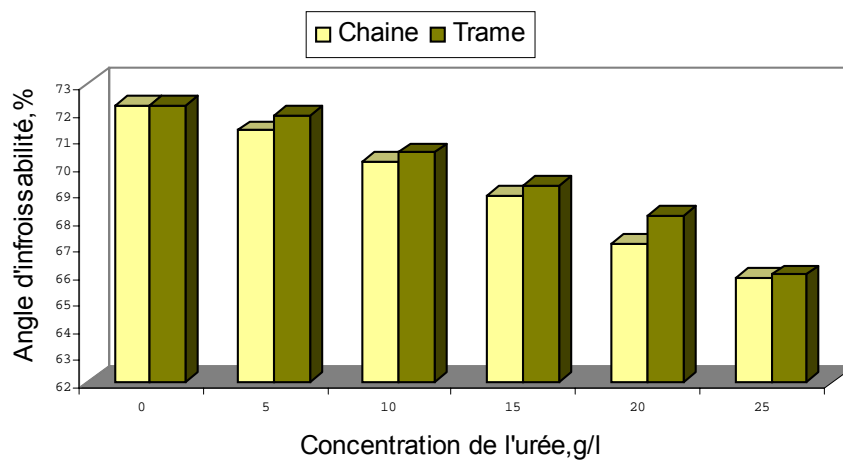


Fig.III.52-Influence de l'addition de l'urée sur l'angle d'infroissabilité(Fixaprêt CPN)

CONCLUSION

L'effet toxique et cancérigène de certains produits chimiques utilisés dans le secteur industriel fut la préoccupation de plusieurs organismes à l'échelle mondiale.

Parmi ces produits, le formaldéhyde qui est largement utilisé en industrie particulièrement dans l'ennoblissement textile en vue d'améliorer les propriétés d'usage des articles textiles.

Notre travail est partagé en trois parties essentielles :

1. Etude de la nature et la concentration de deux différents réticulants sur la teneur en formaldéhyde, la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité.

Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'au fur et à mesure que la concentration du réticulant augmente, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde augmente. La résistance à la traction a diminué avec l'augmentation de la concentration des réticulants.

2. La stabilité à l'hydrolyse des apprêts infroissables est un paramètre très important, pour cela nous avons effectué dix (10) lavages successifs par une solution faiblement alcaline à des températures de 40°C, 60°C et 90°C. Les résultats obtenus nous ont montré que le lavage diminue l'angle d'infroissabilité, cette diminution est plus accentuée par l'augmentation de la température. L'hydrolyse du réticulant mène à une diminution de la teneur en formaldéhyde libre et totale ainsi qu'un affaiblissement total de l'angle d'infroissabilité.

3. Pour diminuer le taux de dégagement de formaldéhyde, nous avons étudié l'influence de l'addition de l'éthylène glycol et l'urée aux bains d'apprêts ; les résultats obtenus ont permis de conclure que l'addition de l'éthylène glycol et l'urée a amélioré les propriétés dynamométriques de l'article et a engendré une baisse de la teneur en formaldéhyde libre et totale et de l'angle d'infroissabilité.

Les résultats obtenus nous ont permis d'élaborer le régime de traitement suivant :

Imprégnation des tissus dans le foulard dans une solution contenant :

- 80 g/l du Réaknitt BMH ou 70g/l du Fixaprêt CPN.
- Catalyseurs :
 - ✓ $MgCl_2$: 12 g/l pour le Réaknitt BMH et 10 g/l pour le Fixaprêt CPN
 - ✓ $ZnCl_2$: 12g/l
 - ✓ $Zn(NO_3)_2$: 10 g/l
 - ✓ NH_4Cl : 8 g/l
 - ✓ NH_4NO_3 : 8g/l

Essorage : 80%.

Séchage 90 -100°C.

Condensation à 140-150°C pendant 5 min pour le Réaknitt BMH et 150°C pendant 3 min pour le Fixaprêt CPN.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. RÜMES, Text. Prax.6, 743 (1951).
- [2] H. PETERSEN, Text. Rundsch. 16, 646(1961)
- [3] H. PETERSEN, Z. Angew. Chem. 76, 909 (1964).
- [4] H. PETERSEN, Textilverdlung 3, 160 (1968).
- [5] H. PETERSEN, Text. Res. J. 38, 156 (1968).
- [6] H. PETERSEN, Textilverdlung 3 , 51(1968).
- [7] Dr. Turner .John D. “ l’apprêt infroissable des textiles en coton”– International Textile Bulletin -Cotton Incorporated (USA). - N° 2 .1994.
- [8]Manuel – Finissage des textiles (BASF).D-6700.Ludwigshafen-RFA.
- [9] Jean-Philippe Cordin. Les résines chimiques irrétrécissables. Industrie Textile n°1234 Juillet-Aout 1992.
- [10] W.RÜMES, G. BURKHARDT, H. PETERSEN et W. RÜTTIGER. Textilverdlung 5, 334 (1970).
- [11] H.E.BILLE et W.RÜMES Textilverdlung 2, 317 (1967).
- [12] H.E. BILLE et H.G.CONRAD, Melliand Textilber. 48, 80(1966).
- [13] H.E. BILLEet H. PETERSEN Textilverdlung 2, 243 (1967).
- [14] Dr.Azhari Mohamed Elbadawi ; J.S.Pearson . Apprêt infroissable : quelle est l’influence du procédé d’application .- Inernational Textile Bulletin. Janvier 2001
- [15] H. PETERSEN, Textilverdlung 3, 353 (1968).
- [16] H. PETERSEN, Textilverdlung 5, 437(1970).
- [17] N.GÖTZ, W. RÜTTIGER, W. RÜMENS et R.ZEIDLER, text. Rundsch. 16, 761 (1961).
- [18] W. THONIG et G. SCHMIDT, W.RÜMENS et R. ZEIDLER, Tet. Rundsch. 16, 761 (1961).
- [19] BASF, Fiche d’informations Technique BASF-: les catalyseurs dans le finissage permanent. TX 205 f (1971)

- [20] H. PETERSEN, *Textilverdlung* 3, 397 (1968).
- [21] Klewers.D.;Thölen. P; DrZinser .W . Apprêt infroissable : concilier écologie et coût modéré . *Industrie Textile* n°1248 Novembre 1993 .
- [22] Storrs FJ . Dermatitis from clothing and shoes. In : Fisher A A (ed): *Contact dermatitis*, 3rd edition. Philadelphia: Lea & Febiger, 283-337. 1986.
- [23] Control law for harmful substances such as formaldehyde in textile. *Japanese Textile News*, August 1976
- [24] Sugai T, Yamamoto S. Decrease in the incidence of contact sensitivity to formaldehyde. *Contact Dermatitis*: 6 :p:154. 1980
- [25] Berrens L, Young E, Jansen L H. Free formaldehyde in textiles in relation to formalin contact sensitivity. *Br J Dermatol*: 76:pp: 110-115. 1964
- [26] Occupational exposure to formaldehyde final rule. *Federal Register* 57: 22290-22328.
- [27] Fowler J F, Skinner S M, Belsito D V. Allergic contact dermatitis from formaldehyde resins in permanent press clothing. An underdiagnosed cause of generalized dermatitis. *Edition inburgh. Chirchill Livingstone*, 55-68.1980.
- [28] Espada B. Recent developments in low-formaldehyde and non-formaldehyde resin finishing. Report for BASF Corporation, Charlotte, North Carolina, 1993
- [29] Barry J.L and Tome D. Percutaneous absorption of formaldehyde in rats. *Toxicological literature*,pp.167-172.1985.
- [30] Cronin E. Clothing and textiles, In *Contact dermatitis*. Edition inburgh. Chirchill Livingstone,55-68. 1980
- [31] Gryllaki-Berger M, Mugny C, Perrenoud D, Pannater A, Frenk E. A comparative study of formaldehyde detection using chromotropic acid, acétylacétone and HPLC in cosmetics and household cleaning products. *Contact Dermatitis*: 26;149-154. 1992
- [32] Eegrave E. Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen (IV). *Zeitschrift für analytische Chemie*: 110: 22-25. 1937
- [33] Hovding G. Free formaldehyde in textiles. *Acta dermato-venereologica* 39: 357. 1959.
- [34] Y.Andrew, J.Scheman, Patricia , A.Carroll . "Related formaldehyde textile allergy"; *Centre Médical de Chicago*.
- [35] Identification and determination of free formaldehyde. Commission Directive of 4th April 1990 (90/207 EEC) (IV). *Official journal of European Communities* N°. L108,28/04/90, pp.92-101.

[36] Engelhardt H, Klinkner R. Determination of free formaldehyde in the presence of donors in cosmetics by HPLC and post-column derivation. *Chromatographia*: 20: 559-565. 1985

[37] Ann-Therese KARLBERG , Lizbet SKARE. A method of quantification of formaldehyde in the presence of formaldehyde donors in skin-care products., "Dermatology Division, Department of occupational Health, National Institute for Working Life, Solna, Sweden" and Eva NYHAMMAR " National Corporation of Swedish Pharmacies, Central Laboratory, Stockholm, Sweden"

[38] Annick PICHARD, R.Diderich, G.Heuzé , J.P.Lefèvre, H.Magaud, L..Mallert-D.Oberson, S.Tissot. Formaldehyde. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-DRC-01-25590-API/SDN°01DR023.doc

[39] Bardana, E.J., Jr. et Montanaro, A. Formaldehyde: an analysis of its respiratory, cutaneous, and immunologic effects. *Ann. Allergy*, 66: 441-458 (1991).

[40] Centre international de recherche sur le cancer. Some industrial chemicals and dyestuffs. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum., 29: 345-389 (1982).

[41] -Soffritti, M., Maltoni, C., Maffei, F. et Biagi, R. Formaldehyde: an experimental multipotential carcinogen. *Toxicol. Ind. Health*, 5: 699-730 (1989).

[42] Formaldéhyde IUCLID (2000) –.International Uniform Chemical Information Database, European Commission ISPRA CD ROM.

[43] Gerike P ; Gode P et Henkel K. The biodegradability and inhibitory threshold concentration of some desinfectants. *Chemosphere*, 21, 20-23. (1990)

[44] Hose J.E. and Lightner D.V.– Absence of formaldehyde residues in penaeid shrimp exposed to formalin. *Aquaculture*, 21, 197-201. (1980)

[45] Sills J.B. and Allen J.L. - Residues of formaldehyde undetected in fish exposed to formalin. *Prog fish cult*, 4 ,67-68 (1979).

[46] Tomkins, B.A., McMahon, J.M. et Caldwell, W.M. Liquid chromatographic determination of total formaldehyde in drinking water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72: 835-839 (1989).

[47] Formaldehyde . Organisation mondiale de la santé.. Environmental Health Criteria 89, Programme international sur la sécurité des produits chimiques, Genève (1989).

[48] Formaldehyde: an assessment of its health effects. National Research Council. National Academy of Sciences, Washington, DC (1980).

[49] Hileman, B. Formaldehyde: assessing the risk. *Environ. Sci. Technol.*, 18 ,: 216A-221A (1984)

- [50] Heck, H.d'A., Casanova-Schmitz, M., Dodd, P.B., Schachter, E.N., Witek, T.J. et Tosun, T. Formaldehyde (CH₂O) concentrations in the blood of humans and fischer-344 rats exposed to CH₂O under controlled conditions. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 46: 1-3 (1985).
- [51] Casanova, M., Heck, H.d'A., Everitt, J.I., Harrington, W.W., Jr. et Popp, J.A. Formaldehyde concentrations in the blood of rhesus monkeys after inhalation exposure. *Food Chem. Toxicol.*, 26(8): 715-716 (1988).
- [52] Leikauf G.D. Mechanisms of aldehyde-induced bronchial reactivity: role of airway epithelium. *Res Rep Health Eff Inst*, N° 49, 1-35. (1992)
- [53] Heck H.D., Casanova-Schmitz M; Steinhagen W.H.– DAN- protein cross-linking studies in rats and nonhuman primates. *Nasal carcinogenesis in rodents: Relevance to human health risk*. Wageningen, pp. 159-164. (1989)
- [54] Kitchens, J.F., Castner, R.E., Edwards, G.S., Harward III, W.E. et Macri, B.J. Investigation of selected potential environmental contaminants: formaldehyde. EPA-560/2-76-009, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (1976)
- [55] Formaldehyde .OMS IPCS– Environmental Health Criteria n° 89 . World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. (1989)
- [56] Eells J.T; McMartin K.E; Black k; Virayotha V; Tisdell R.H. and Tephly T.R. - Formaldehyde poisoning. Rapid metabolism to formic acid. *JAMA*, n°246, 11, 1237-1238 (1981)
- [57] Bukhart K.K; Kulig K.W. and McMartin K.E. Formate levels following a fomalin ingestion. *Vet Hum Toxicol*, 12,3, 397-417. (1990)
- [58] Owen, B.A., Dudney, C.S., Tan, E.L. et Easterly, C.E. Formaldehyde in drinking water: comparative hazard evaluation and an approach to regulation. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 11: 220-236 (1990).
- [59] Waydhas, C., Weigl, K. et Seis, H. The deposition of formaldehyde and formate arising from drug N-demethylations dependent on cytochrome in hepatocytes and perfused rat liver. *Eur. J. Biochem.*, 89: 143-150 (1978)
- [60] Toxicological profile for formaldehyde. - Agency for toxic substances and Disease Registry ATSDR, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. (1999) .
- [61] Gamble, J. Effects of formaldehyde on the respiratory system. Dans : *Formaldehyde toxicity*. J.E. Gibson (éd.). Hemisphere Publishing, Washington, DC. pp. 175-197 (1983)
- [62] Andersen I. and Molhave L.– Controlled human studies with formaldehyde . *Formaldehyde Toxicity*. Washington, Hemisphere Publishing Corporation. J.E.Gibson,pp.154-165.(1983)

- [63] Bender J.R; Mullin L.S; Graepel G.J.and Wilson W.E. - Eye irritation reponse of humans to formaldehyde. *Am Ind Hyg AssocJ*,44,6,463-465.(1983)
- [64] -Day J.H; Lees R.E; Clark R.H. and Pattee P.– Respiratory response to formaldehyde and off-gas of urea formaldehyde foam insulation. *Can med AssocJ*, 131, 9, 1061-1065. (1984)
- [65] Nordman H; Keskinen H. and Tuppurainen M.– Formaldehyde asthma-rare or over looked? *J Allergy Clin Immunol*, 75, 91-99. (1985)
- [66] -Garry V.F; Oatman L; PleusR. And Gray D. – Formaldehde in the home- some environmental disease perspectives. *Minn Med*, 63,2, 107-111. (1980)
- [67] Scheuplein, R.J. Formaldehyde: analytical chemistry and toxicology.. *Chem. Ser.*, 210: 237-245. American Chemical Society, Washington, DC (1985).
- [68] Krzyzanowski M; Quackenboss J.J.and Lebowitz M.D – Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure. *Environ Res*, 52, 2, 117-125. (1990)
- [69] Wantke F ; Demmer C.M; Tappler P;Gotz Mand Jarisch R. – Exposure to gaseous formaldehyde induces IgE-mediated sensitization to formaldehyde in school-children.*Clin Exp Allergy*, 26, 3, 276-280. (1996)
- [70] Rudzki E; Rebandel P. and Grzywa Z. – Patch tests with occupational contactants in nurses, doctors and dentists. *Contact Dermatitis*, 20, 4, 247-250. (1989)
- [71] Eberlein-Konig B; Przybilla B; Kuhn P; Pechak J; Gebefugi I; Kleinschmidt J. and Ring J.– Influence of airborne nitrogen dioxide or formaldehyde on parameters of skin function and cellular activation in patients with atopic eczema and control subjects. *J Allergy Clin Immunol*, 101, 141-143. (1998)
- [72] Guidelines for drinking-water quality -. World Health Organization. OMS Geneva. 2nd,pp. 837-842. (1996)

ANNEXE

Tab.IV.1- Influence de la concentration du Fixaprêt CPN sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration du Fixaprêt CPN (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
Résistance à la traction	gf	Chaîne	42	35	32	28	26.50	23.00	21.8	20
		Trame	105.5	94.1	88.34	85.00	81.00	79.20	68.33	57.70
Taux d'allongement	%	Chaîne	40	7.50	6.33	6.00	5.75	5.25	5.15	5.00
		Trame	20	16	14.33	13.00	12.50	11.80	11.42	11.00
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	42	49.62	56.44	67.34	72.22	72.22	74.25	77.22
		Trame	45	52.12	60.22	68.44	72.22	72.22	79.94	80.55
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	0	182.4	197.6	220.8	269.04	310.64	369.92	438.64
		Totale	0	400.96	459.2	481.76	638.56	686.56	844.8	962.32
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	0	22.8	24.7	27.6	33.63	38.83	46.24	54.83
		Totale	0	50.12	57.4	60.22	79.82	89.82	105.6	120.29

Tab.IV.2- Influence de la concentration du Réaknitt BMH sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration du Réaknitt BMH (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
Résistance à la traction	gf	Chaîne	42	37	35.4	33	32.7	31	26.5	24
		Trame	105.5	98	91.8	88	83	82	71.8	59.5
Taux d'allongement	%	Chaîne	40	8.50	8.00	7.50	7.20	6.80	6.50	6.25
		Trame	20	17.25	16.25	14.50	13.00	12.50	11.50	11.00
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	42	47.55	54.4	62.44	68.11	72.22	72.22	77.77
		Trame	45	49.11	58.22	62.44	69.44	69.44	72.22	80.55
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	0	158.4	175.2	184.8	221.8	245.76	352.9	418.4
		Totale	0	363.2	393.6	428.8	583.2	645.7	789.6	947.2
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	0	19.8	21.9	23.1	27.7	30.72	44.12	52.3
		Totale	0	45.4	49.2	53.6	72.9	80.72	98.7	118.4

Tab.IV.3- Influence du temps de thermofixation sur la teneur ne formaldéhyde libre et totale, la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité(Fixaprêt CPN).

Caractéristique	Valeur	Sens	Temps de thermofixation (min)				
			0	3	5	7	9
Résistance à la traction	gf	Chaîne	34.29	26.5	24.37	20.12	18.82
		Trame	92.87	81	74.63	70.18	67.48
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.00	5.75	5.50	5.10	5.00
		Trame	12.75	12.50	12.35	12.00	11.88
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	53.22	72.22	69.44	65.32	60.28
		Trame	54.77	72.22	69.44	66.66	60.28
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	572.34	269.04	242.72	225.28	200.88
		Totale	1023.29	638.56	553.76	514.72	473.44
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	71.54	33.63	30.34	28.16	25.11
		Totale	127.91	79.82	69.22	64.34	59.18

Tab.IV.4-Influence du temps de thermofixation sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde (Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Temps de thermofixation (min)				
			0	3	5	7	9
Résistance à la traction	gf	Chaîne	36.5	33	29.5	26	23
		Trame	92.7	87.3	82	75.3	73
Taux d'allongement	%	Chaîne	7.25	7.10	6.80	6.40	6.30
		Trame	13.00	12.75	12.50	12.35	12.00
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	51.22	62.33	72.22	69.44	63.33
		Trame	54.77	66.77	69.44	68.05	64.22
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	651.84	385.6	249.12	245.44	221.44
		Totale	1136.16	812.96	648	580.16	547.68
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	81.48	48.2	31.14	30.68	27.68
		Totale	142.02	101.62	81	72.52	68.46

Tab.IV.5-Influence de la concentration de NH_4NO_3 sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de NH_4NO_3 (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	25.72	21.33	18.5	16.34	15.81
		Trame	79.22	78.5	71	68.33	65.43
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.25	5.10	4.85	4.78	4.71
		Trame	11.95	11.85	11.5	11.37	11.25
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	69.44	72.22	69.44	66.66	61.11
		Trame	69.44	72.22	69.44	66.66	61.11
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	250.64	320.88	418.32	480.96	539.44
		Totale	749.04	838.4	909.36	960.96	1059.2
	$(\text{g/l}).10^{-5}$	Libre	31.33	40.11	52.29	60.12	67.43
		Totale	93.63	104.8	113.67	120.12	132.4

Tab.IV.6-Influence de la concentration de NH_4Cl sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de NH_4Cl (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	28.3	24.8	21.43	19.05	17.22
		Trame	84.22	81.33	74.2	72.12	70.23
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.65	5.65	5.12	5.10	5.10
		Trame	12.25	12.15	12	12	11.75
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	69.44	72.22	72.22	69.44	63.33
		Trame	66.66	72.22	69.44	66.66	63.33
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	236.08	298.32	382.64	430.4	478.56
		Totale	686.96	729.76	773.28	861.04	930.24
	$(\text{g/l}).10^{-5}$	Libre	29.51	37.29	47.83	53.8	59.82
		Totale	686.96	729.76	773.28	861.04	930.24

Tab.IV.7-Influence de la concentration de $Zn(NO_3)_2$ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de $Zn(NO_3)_2$ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	30.05	27.34	23.07	21	19.33
		Trame	87.5	84.12	77.12	75.7	73.12
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.65	5.65	5.12	5.10	5.10
		Trame	12.25	12.15	12	12	11.75
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	66.66	72.22	72.22	69.44	66.66
		Trame	66.66	69.44	72.22	69.44	66.66
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	202.24	269.2	349.04	386.32	432.96
		Totale	610.32	672.96	714.32	780.32	893.04
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	25.28	33.65	43.63	48.29	54.12
		Totale	76.29	84.12	89.29	97.54	111.63

Tab.IV.8-Influence de la concentration de $ZnCl_2$ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de $ZnCl_2$ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	32.34	29.23	24.17	22.87	20.2
		Trame	90.18	86.05	79.3	77.6	75.73
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.85	580	5.63	5.57	5.35
		Trame	12.5	12.25	12.28	12.11	12
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	66.66	69.44	72.22	72.22	69.44
		Trame	66.66	69.44	72.22	72.22	69.44
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	186.56	241.76	314.24	359.04	396.24
		Totale	569.2	628.8	673.44	729.52	849.76
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	23.32	30.22	39.28	44.88	49.53
		Totale	71.15	78.6	84.18	91.19	106.22

Tab. IV.9- Influence de la concentration de $MgCl_2$ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de $MgCl_2$ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	33.87	30.12	26.5	24.3	21.8
		Trame	92	87	81	79	77.33
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.95	5.80	5.75	5.68	5.59
		Trame	12.7	12.5	12.5	12.4	12.23
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	66.66	69.44	72.22	75.5	77.77
		Trame	63.88	68.22	72.22	72.22	75.50
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	162.72	229.04	269.04	315.44	377.76
		Totale	554.24	600	638.56	699.36	805.04
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	20.34	28.63	33.63	39.43	47.22
		Totale	69.28	75	79.82	7.42	100.63

Tab .IV.10- Influence de la concentration de NH_4NO_3 sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de NH_4NO_3 (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	26.3	23.7	20.33	18.44	15.66
		Trame	70	68.42	61.33	59.03	57.14
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.25	6.00	5.25	5.00	4.75
		Trame	12.15	12.00	11.75	11.50	11.35
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	69.44	72.22	69.44	63.11	61.11
		Trame	69.44	72.22	69.66	61.11	58.33
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	147.7	320.6	420.8	454.4	515.2
		Totale	955	1077.6	1109.6	1151.2	1319.2
	$(g/l).10^{-5}$	Libre	18.46	40.08	52.6	56.88	64.4
		Totale	119.42	134.7	138.7	143.96	164.9

Tab .IV.11-Influence de la concentration de NH_4Cl sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de NH_4Cl (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	27	24	23	20.5	19.22
		Trame	73.3	71.7	64.75	60.2	60
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.45	6.25	5.75	5.55	5.50
		Trame	12.35	12.25	12.0	11.75	11.65
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	69.44	72.22	72.22	69.44	61.11
		Trame	69.44	72.22	69.44	69.44	61.11
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	125.6	279.8	376.9	428.9	464.3
		Totale	841.7	863.2	884.8	1063.2	1156
	$(\text{g/l}) \cdot 10^{-5}$	Libre	15.7	34.98	47.12	53.62	58.04
		Totale	105.22	107.92	110.6	132.9	144.5

Tab .IV.12- Influence de la concentration de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	27	26	24	22.1	20
		Trame	79.7	75.37	68	66.33	65.37
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.75	6.5	6.15	6.00	5.75
		Trame	12.50	12.25	12.2	12.00	11.85
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	66.66	72.22	72.22	69.44	66.66
		Trame	66.66	69.44	72.22	69.44	69.44
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	108.9	273.2	347.2	415.2	450.72
		Totale	698.4	792.8	879.2	982.4	1068.8
	$(\text{g/l}) \cdot 10^{-5}$	Libre	13.62	34.16	43.4	51.9	56.34
		Totale	87.3	99.1	109.9	122.8	133.6

Tab .IV.13- Influence de la concentration de ZnCl₂ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de ZnCl ₂ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	28.9	27	25.5	22	20
		Trame	83.7	79.75	68.5	67	66
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.85	6.80	6.50	6.25	6.00
		Trame	12.75	12.50	12.40	12.15	12.00
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	66.6	69.44	72.22	72.22	69.44
		Trame	69.44	69.44	72.22	69.44	69.44
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	95.2	259.2	317.9	383.2	420
		Totale	631.2	700	768.6	879.2	1008
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	11.9	32.4	39.74	47.9	52.5
		Totale	78.9	87.5	96.08	109.9	126

Tab .IV.14-Influence de la concentration de MgCl₂ sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de MgCl ₂ (g/l)				
			6	8	10	12	14
Résistance à la traction	gf	Chaîne	32	31	29.7	25.2	24.5
		Trame	91	82	72.5	70	68
Taux d'allongement	%	Chaîne	7.00	6.95	6.80	6.50	6.25
		Trame	12.90	12.60	12.50	12.35	12.25
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	61.11	63.88	69.44	72.22	72.22
		Trame	66.66	69.44	69.44	72.22	80.55
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	70.4	245.7	296.3	355.8	410
		Totale	578.2	645.7	683.5	780	854.4
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	8.8	30.72	37.04	44.48	51.26
		Totale	72.28	80.72	85.44	97.5	106.8

Tab .IV.15- Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en présence du Fixaprêt CPN

	Caractéristique	Sens	Concentration du Fixaprêt CPN (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	35	32	28	26.5	23	21.8	20
		Trame	105.5	94.1	88.34	85	81	79.2	68.33	57.7
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	49.62	56.44	67.34	72.22	72.22	74.25	77.22
		Trame	45	52.12	60.28	68.44	72.22	72.22	79.94	80.55
1	AD (%)	Chaîne		47.27	54.22	64.87	70.00	70.00	72.10	75.22
		Trame		50.24	57.86	65.28	69.54	70.00	76.24	77.48
2	AD (%)	Chaîne		45.27	51.42	61.27	67.25	68.42	70.12	72.44
		Trame		48.10	54.23	62.48	67.42	69.12	73.48	74.42
3	AD (%)	Chaîne		43.82	51.66	59.54	65.12	67.43	70.42	72.28
		Trame		46.22	51.6	59.54	65.12	67.43	70.42	72.28
4	AD (%)	Chaîne		43.82	48.12	55.29	60.29	63.48	66.72	68.12
		Trame		46.22	50.85	56.43	61.34	64.12	68.24	69.42
5	AD(%)	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	61.42	64.43	66.35
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	62.24	66.12	67.64
6	AD(%)	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	60.11	63.24	64.48
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	61.40	64.43	65.29
7	AD(%)	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	60.1	61.45	63.32
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	61.40	62.72	63.75
8	AD(%)	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	60.11	61.45	63.32
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	61.40	62.72	63.75
9	AD(%)	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	60.11	61.45	63.32
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	61.40	62.72	63.75
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		43.82	48.12	53.22	58.42	60.11	61.45	63.32
		Trame		46.22	50.85	54.11	59.57	61.40	62.72	63.75
	Résistance à la traction	Chaîne		30	27	23	21	19.5	18.20	16.24
		Trame		91.5	86.2	80.10	74.20	71.50	62.22	52.75

Tab .IV.16-Influence du lavage à 60°C sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde

	caractéristique	Sens	Concentration du Fixaprêt CPN (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	35	32	28	26.5	23	21.8	20
		Trame	105.5	94.1	88.34	85	81	79.2	68.33	57.7
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	49.62	56.44	67.34	72.22	72.22	74.25	77.22
		Trame	45	52.12	60.28	68.44	72.22	72.22	79.94	80.55
1	AD (%)	Chaîne		47.24	52.22	63.11	69.66	69.32	70.42	74.29
		Trame		50.22	56.48	64.28	69.44	69.87	75.29	86.54
2	AD (%)	Chaîne		45.45	49.45	59.42	64.29	65.45	66.54	71.38
		Trame		48.65	52.22	60.24	65.32	66.35	71.28	83.22
3	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	56.68	61.45	62.29	63.58	68.29
		Trame		45.86	49.28	57.28	62.87	63.82	67.68	78.42
4	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	58.54	59.27	61.75	65.45
		Trame		45.86	49.28	53.29	59.32	60.54	64.29	74.12
5	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	58.22	60.12	63.29
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	59.87	62.38	70.42
6	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	57.82	59.25	61.15
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	58.54	61.42	65.45
7	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	57.82	58.27	60.78
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	58.54	59.62	62.75
8	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	57.82	58.27	60.78
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	58.54	59.62	62.75
9	AD(%)	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	57.82	58.27	60.78
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	58.54	59.62	62.75
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		42.67	47.11	52.48	55.29	57.82	58.27	60.78
		Trame		45.86	49.28	53.29	56.42	58.54	59.62	62.75
	Résistance à la traction	Chaîne		24.5	22.25	19.5	19	17.85	15.12	14.85
		Trame		86.5	80.45	78.5	73.5	70.34	63.5	50.12

Tab .IV.17- Influence du lavage à 90°C sur la résistance à la traction, l'angle d'infroissabilité et la teneur en formaldéhyde

	Caractéristique	Sens	Concentration du Fixaprêt CPN (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	35	32	28	26.5	23	21.8	20
		Trame	105.5	94.1	88.34	85	81	79.2	68.33	57.7
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	49.62	56.44	67.34	72.22	72.22	74.25	77.22
		Trame	45	52.12	60.28	68.44	72.22	72.22	79.94	80.55
1	AD (%)	Chaîne		45.27	54.75	63.34	67.29	68.89	70.87	74.85
		Trame		48.43	56.25	64.44	68.87	69.45	74.75	76.29
2	AD (%)	Chaîne		41.34	50.87	58.29	63.89	64.35	66.29	70.25
		Trame		43.12	52.32	59.47	64.54	65.65	70.12	72.87
3	AD (%)	Chaîne		41.34	46.12	54.32	58.29	61.65	63.22	67.85
		Trame		43.12	48.63	55.54	59.85	62.35	66.85	69.45
4	AD (%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	58.85	61.67	64.89
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	59.65	63.48	66.87
5	AD(%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	59.87	62.12
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	60.35	64.87
6	AD(%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	58.12	60.85
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	58.89	62.29
7	AD(%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	58.12	59.27
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	58.89	60.43
8	AD(%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	58.12	59.27
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	58.89	6.43
9	AD (%)	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	58.12	59.27
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	58.89	60.43
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		41.34	46.12	50.87	54.65	56.25	58.12	59.27
		Trame		43.12	48.63	51.25	55.67	57.34	58.89	60.43
	Résistance à la traction	Chaîne		22.5	21.34	17.45	16.85	16.00	15.19	13.00
		Trame		83.45	78.12	75.22	70.45	67.45	49.25	42.50

Tab .IV.18-Influence du lavage à 40°C sur l'angle d'infroissabilité en présence du Réaknitt BMH

N°	Caractéristique	Sens	Concentration du Réaknitt BMH (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	37	35.5	33	32.7	31	26.5	24
		Trame	105.5	98	91.8	88	83	82	71.5	59.5
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	47.55	54.44	61.44	68.11	72.22	72.22	77.77
		Trame	45	49.11	58.22	62.44	69.44	69.44	72.22	80.55
1	AD (%)	Chaîne		44.12	50.41	56.23	64.11	69.12	70.12	72.22
		Trame		46.11	55.27	58.12	65.12	67.27	70.33	78.47
2	AD (%)	Chaîne		42.80	49.33	52.73	62.83	67.34	68.32	70.32
		Trame		45.58	53.67	56.37	63.71	65.83	69.05	76.24
3	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	51.19	60.23	65.22	66.14	67.34
		Trame		45.58	50.11	54.83	61.17	64.11	66.87	73.83
4	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	58.44	62.52	63.92	65.19
		Trame		45.58	50.11	52.41	59.63	61.67	64.15	72.12
5	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	60.21	61.33	63.73
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	62.47	70.22
6	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	58.12	58.87	61.19
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	59.92	68.17
7	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	58.12	58.87	59.32
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	59.92	66.24
8	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	58.12	58.87	59.32
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	59.92	66.24
9	AD(%)	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	58.12	58.87	59.32
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	59.92	66.24
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		42.80	48.54	49.34	55.22	58.12	58.87	59.32
		Trame		45.58	50.11	52.41	57.44	59.83	59.92	66.24
	Résistance à la traction	Chaîne		32	29.95	27.33	24.22	22.87	19.32	17.24
		Trame		94.8	87.12	80.34	75.5	74.15	63.19	54.50

Tab.IV.19-Influence du lavage à 60°C sur l'angle d'infroissabilité en présence du Réaknitt BMH

N°	Caractéristique	Sens	Concentration du Réaknitt BMH (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	37	35.5	33	32.7	31	26.5	24
		Trame	105.5	98	91.8	88	83	82	71.5	59.5
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	47.55	54.44	61.44	68.11	72.22	72.22	77.77
		Trame	45	49.11	58.22	62.44	69.44	69.44	72.22	80.55
1	AD (%)	Chaîne		44.33	51.34	57.24	65.29	69.34	70.34	74.28
		Trame		46.17	54.38	58.22	66.44	66.28	69.28	76.87
2	AD (%)	Chaîne		42.28	48.27	53.74	62.19	65.78	67.84	71.19
		Trame		45.34	51.78	55.77	63.87	63.45	65.34	73.25
3	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.34	59.34	63.19	65.22	68.42
		Trame		45.34	50.33	52.50	60.28	60.78	62.87	70.87
4	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	58.55	62.44	63.81	66.78
		Trame		45.34	50.33	51.28	59.19	59.11	62.44	68.45
5	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	60.34	60.12	65.34
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	57.87	59.87	67.22
6	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	58.22	59.29	64.73
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	56.94	58.71	66.54
7	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	58.22	59.12	63.76
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	56.94	58.34	65.19
8	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	58.22	59.12	62.78
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	56.94	58.34	64.65
9	AD(%)	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	58.22	59.12	62.78
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	56.94	58.34	64.65
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		42.28	42.34	50.11	57.48	58.22	58.12	62.78
		Trame		45.34	50.33	51.28	58.34	56.94	58.34	64.65
	Résistance à la traction	Chaîne		26	25.5	23.32	21.7	19.98	16.45	15.12
		Trame		88	81.9	79.5	74.2	71.44	63.67	50.48

Tab.IV.20-Influence du lavage à 90°C sur l'angle d'infroissabilité en présence du Réaknitt BMH

	Caractéristique	Sens	Concentration du Réaknitt BMH (g/l)							
			0	40	50	60	70	80	90	100
N°	Résistance à la traction (gf)	Chaîne	42	37	35.5	33	32.7	31	26.5	24
		Trame	105.5	98	91.8	88	83	82	71.5	59.5
	Angle d'infroissabilité (%)	Chaîne	42	47.55	54.44	61.44	68.11	72.22	72.22	77.77
		Trame	45	49.11	58.22	62.44	69.44	69.44	72.22	80.55
1	AD (%)	Chaîne		43.28	47.62	53.42	61.25	66.84	67.19	70.87
		Trame		44.67	50.83	54.28	61.98	61.22	66.25	73.28
2	AD (%)	Chaîne		42.64	46.87	51.29	59.42	64.12	65.87	67.25
		Trame		43.28	50.12	52.83	59.73	59.34	63.45	70.65
3	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	58.12	63.27	64.25	66.43
		Trame		43.28	49.33	51.98	58.78	58.92	61.87	69.45
4	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	62.43	63.22	65.19
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.28	60.29	68.25
5	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.87	64.87
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.98	67.43
6	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.75	64.28
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.45	66.33
7	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.75	64.28
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.45	66.33
8	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.75	64.28
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.45	66.33
9	AD(%)	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.75	64.28
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.45	66.33
10	Angle d'infroissabilité	Chaîne		42.64	46	51.11	57.24	61.25	62.75	64.28
		Trame		43.28	49.33	51.98	57.34	58.14	59.45	66.33
	Résistance à la traction	Chaîne		24	24.4	21	19	16.50	15.25	12.85
		Trame		84	80	77	73	69.25	60.33	43.25

Tab .IV.21-Influence du lavage à différentes températures sur la teneur en formaldéhyde(Fixaprêt CPN)

T °C	40°C				60°C				90°C			
N°	Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale		Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale		Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale	
	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm
0	33.63	269.04	79.82	638.56	33.63	269.64	79.82	638.56	33.63	269.04	79.82	638.56
1	19.73	157.84	62.56	500.48	13.91	111.28	55.85	446.88	12.92	103.36	50.09	400.72
2	16.47	131.76	55.41	443.28	11.53	92.24	48.18	385.44	09.22	73.76	45.62	364.96
3	11.00	88.00	48.06	384.48	08.63	69.04	44.51	356.08	06.85	54.8	41.79	334.32
4	07.92	63.36	41.25	330.00	06.38	51.04	38.92	311.36	05.73	45.84	35.28	282.24
5	07.67	61.20	34.93	279.44	05.74	45.92	30.89	247.12	04.29	34.32	32.19	227.52
6	07.01	56.08	28.30	226.4	04.29	34.32	22.59	180.72	03.27	26.16	20.79	170.32
7	06.20	49.60	24.79	198.32	03.49	27.92	21.08	141.64	02.94	23.52	19.85	138.8
8	04.08	32.64	20.56	164.48	03.27	26.16	13.65	119.2	02.86	22.88	10.63	105.04
9	03.52	28.16	17.05	136.4	02.85	22.8	12.48	99.84	02.63	21.04	09.72	91.76
10	02.9	23.20	12.85	102.8	02.75	22.00	10.29	82.32	02.35	18.80	08.29	76.32

Tab.IV.22-Influence du lavage à différentes températures sur la teneur en formaldéhyde(Réaknitt BMH)

T °C	40°C				60°C				90°C			
N°	Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale		Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale		Formaldéhyde libre		Formaldéhyde totale	
	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm	(g/l).10 ⁻⁵	ppm
0	30.72	245.76	80.72	645.7	30.72	245.76	80.72	645.7	30.72	245.76	80.72	645.7
1	17.60	140.86	61.66	493.25	12.97	103.78	54.18	443.45	12.63	101.08	48.16	385.28
2	13.38	107.05	56.97	455.73	11.32	90.63	49.37	394.9	08.77	70.18	41.75	334.00
3	09.45	75.64	48.69	389.55	08.56	68.54	44.29	354.36	06.67	53.37	39.39	315.16
4	07.54	60.38	42.6	340.8	05.94	47.52	39.73	317.81	04.56	36.52	34.44	275.52
5	06.55	52.39	37.00	295.9	04.47	35.80	34.51	276.1	03.03	24.28	28.35	226.83
6	06.10	48.85	30.40	243.49	03.34	26.73	24.75	198.03	02.67	21.40	22.36	178.90
7	05.60	44.80	26.37	210.95	02.52	20.22	22.37	178.98	02.49	19.90	17.66	141.34
8	04.54	36.32	24.80	198.61	02.42	19.36	17.22	137.79	02.40	19.20	13.44	107.57
9	04.34	34.72	22.50	180.02	02.34	18.75	14.8	118.42	02.18	17.40	12.82	102.60
10	03.95	31.60	20.00	160.00	02.24	17.98	14.43	115.45	02.11	16.93	12.20	97.62

Tab .IV.23-Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur le dégagement du formaldéhyde, la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité (Fixapret CPN)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de l'éthylène glycol (g/l)					
			0	5	10	15	20	25
Résistance à la traction	gf	Chaîne	26.5	30.48	32.63	34.85	36.12	38.54
		Trame	81.00	85.32	86.83	88.89	90.11	92.65
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.75	6.00	6.15	6.25	6.50	6.85
		Trame	12.50	12.75	13.00	13.15	13.25	13.35
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	72.22	71.28	69.85	68.45	67.25	65.94
		Trame	72.22	71.56	70.45	69.12	67.85	66.11
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	33.63	13.42	11.64	08.28	07.66	05.28
		Totale	269.04	107.36	93.12	66.24	61.28	42.24
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	79.82	58.22	56.44	52.85	50.28	49.22
		Totale	638.56	465.76	451.52	422.8	402.32	393.76

Tab .IV.24- Influence de l'addition de l'éthylène glycol sur le dégagement du formaldéhyde, la résistance à la traction et l'angle d'infroissabilité (Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de l'éthylène glycol (g/l)					
			0	5	10	15	20	25
Résistance à la traction	gf	Chaîne	31	35.25	37.43	39.87	41.66	42.88
		Trame	82	86.22	87.87	89.24	90.12	91.33
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.80	7.00	7.25	7.75	8.00	8.15
		Trame	12.50	12.75	12.80	13.00	13.10	13.25
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	72.22	71.32	70.27	68.87	67.22	66.34
		Trame	69.44	68.34	67.12	65.28	64.32	63.87
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	245.76	81.93	73.4	64.97	58.02	51.92
		Totale	645.7	453.7	435.39	414.9	403.88	391.68
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	30.72	10.24	9.17	8.12	7.25	6.49
		Totale	80.72	56.72	54.42	51.87	50.49	48.96

Tab .IV.25- Influence de l'addition de l'urée au bain d'apprêt sur l'angle d'infroissabilité, la résistance à la traction et la teneur en formaldéhyde libre et totale (Fixaprêt CPN)

Caractéristiques	Valeur	Sens	Concentration de l'urée (g/l)					
			0	5	10	15	20	25
Résistance à la traction	gf	Chaîne	26.5	29.85	31.45	33.96	35.65	38.11
		Trame	81.00	83.63	85.28	88.53	90.29	92.96
Taux d'allongement	%	Chaîne	5.75	5.95	6.15	6.45	6.80	7.00
		Trame	12.50	12.75	12.85	13.00	13.10	13.25
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	72.22	71.29	70.11	68.87	67.11	65.85
		Trame	72.22	71.83	70.45	69.22	68.12	65.96
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	33.63	21.48	19.12	17.42	15.68	14.96
		Totale	269.04	171.84	152.96	139.36	125.44	119.68
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	79.82	77.11	75.25	72.48	70.89	70.12
		Totale	638.56	616.88	602.00	579.84	567.12	560.96

Tab .IV.26- Influence de l'addition de l'urée au bain d'apprêt sur l'angle d'infroissabilité, la résistance à la traction et la teneur en formaldéhyde libre et totale (Réaknitt BMH)

Caractéristique	Valeur	Sens	Concentration de l'urée (g/l)					
			0	5	10	15	20	25
Résistance à la traction	gf	Chaîne	31	33.45	35.12	37.66	39.85	41.22
		Trame	82	84.18	86.37	88.73	90.28	92.87
Taux d'allongement	%	Chaîne	6.80	7.00	7.15	7.65	7.95	8.15
		Trame	12.50	12.75	12.85	12.95	13.10	13.25
Angle d'infroissabilité	%	Chaîne	72.22	71.12	69.24	68.11	66.87	65.73
		Trame	69.44	68.24	66.66	65.89	64.97	64.11
Teneur en formaldéhyde	ppm	Libre	245.76	156.59	143	130.5	121.15	114.91
		Totale	645.7	628.45	612.4	595.52	587	570.28
	(g/l).10 ⁻⁵	Libre	30.72	19.57	17.88	16.32	15.14	14.36
		Totale	80.72	78.56	76.59	74.44	73.38	71.29

Tab.IV.27.densité optique en fonction de la concentration en formaldéhyde.

Prise d'essai g/l.10 ⁻³	Densité optique
01.68	0.045
03.36	0.077
05.04	0.088
06.72	0.119
08.40	0.132
10.08	0.153
11.76	0.172
13.44	0.195
15.12	0.210
16.80	0.219
18.48	0.228
20.16	0.243
21.84	0.273
23.52	0.292
25.20	0.320
26.88	0.341

